

N^o D'ORDRE
25

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{LLE} JEANNE BOULANGER

Licenciée ès-Sciences Physiques

Ingénieur-Chimiste

1^{re} THÈSE. — SUR LES OXALATES DE ZIRCONYLE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 1937, devant la Commission
d'Examen :

MM. Ed. CHAUVENET ..	<i>Président.</i>
LE ROUX	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} DEMASSIEUX	

CAEN

IMPRIMERIE CAENNAISE, J. ROBERT ET C^{ie}

16, Rue Froide

1937

N° D'ORDRE
25

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{LLE} JEANNE BOULANGER

Licenciée ès-Sciences Physiques

Ingénieur-Chimiste

1^{re} THÈSE. — SUR LES OXALATES DE ZIRCONYLE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 1937, devant la Commission
d'Examen :

MM. Ed. CHAUVENET .. *Président.*

LE ROUX

M^{me} DEMASSIEUX

} *Examineurs.*

CAEN

IMPRIMERIE CAENNAISE, J. ROBERT ET C^{ie}

46, Rue Froide

1937

Faculté des Sciences de l'Université de Caen

MM.

Doyen BLANC, Professeur.
Assesseur ZORETTI, Professeur.
Doyen honoraire.... BIGOT, Correspondant de l'Institut.
Professeur honoraire. MAURAIN, Doyen de la Faculté des Sciences de Paris.

Professeurs { ZORETTI, Mécanique générale.
BLANC, Physique et minéralogie.
MERCIER, Zoologie et physiologie animale.
CHAUVENET, Chimie générale.
JANET, Calcul différentiel et intégral.
MOREAU, Botanique.
DANGEARD, Géologie et paléontologie.
AUDIGÉ, Zoologie.
BOUYGUES, Botanique.

Maîtres de Conférences { LE ROUX, Physique.
M^{me} DEMASSIEUX, Chimie.

Secrétaire ROUX.



A MONSIEUR ED. CHAUVENET

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE

Respectueux hommage.

SUR LES OXALATES DE ZIRCONYLE

INTRODUCTION

Aucun travail d'ensemble n'ayant été fait sur ces questions, je me suis proposée d'étudier systématiquement la formation :

1°) des oxalates de zirconyle ;

2°) des combinaisons de l'oxalate neutre de zirconyle avec les oxalates alcalins.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'exposé des méthodes employées, les deuxième et troisième à celui des résultats obtenus. Dans les deux derniers, j'ai recherché les préparations des sels doubles annoncés et j'ai étudié leurs hydrates.

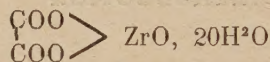
Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Caen, sous la direction de M. le Professeur Ed. CHAUVENET. Je tiens à remercier M. Ed. CHAUVENET de ses conseils et de la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Travaux antérieurs

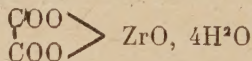
Ces travaux font l'objet de mémoires anciens et peu nombreux.

1°) *Sur l'oxalate neutre de zirconyle.* — Cet oxalate a été obtenu par différents auteurs, en additionnant d'acide oxalique une solution de nitrate ou de chlorure de zirconyle.

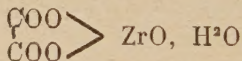
Paykull (1) a signalé :



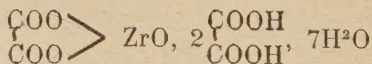
D'après Rosenheim et Franck (2) le précipité, obtenu comme il vient d'être indiqué, rassemblé par addition d'une solution étendue d'acétate de sodium, est l'oxalate à 4H²O.



Venable et Baskerville (3) ont mentionné le mono-hydrate.

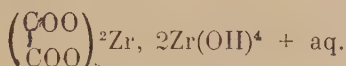


2°) *Sur l'oxalate acide de zirconyle.* — Venable et Baskerville (3) ont obtenu, par dissolution de l'oxalate neutre dans l'acide oxalique et précipitation par ClH, le sel acide :



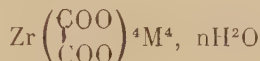
Rosenheim et Franck (2) par évaporation sur l'acide sulfurique d'une solution de zircone dans l'acide oxalique, ont recueilli des prismes cristallisés ayant la même composition que le sel précédent.

3°) *Sur l'oxalate basique.* — Lowestein (4) a signalé, par action de l'acide oxalique sur le nitrate de zirconyle en solution nitrique, la formation d'un sel basique :



qui se présente en gros cristaux biréfringents, se déshydratant en donnant un liquide laiteux.

4°) *Sur les zirconi-oxalates.* — Deux sels seulement sont connus : ceux de potassium et d'ammonium. Pfeiffer (5) leur donne la formule générale suivante :



Mandl (6) a préparé le zirconi-oxalate de potassium à 4 et 5 molécules d'eau, par concentration d'une dissolution de zircone dans de l'oxalate de potassium acide. Suivant que deux ou quatre molécules de ce sel ont été employées, pour un atome de zirconium, l'un ou l'autre de ces hydrates a été obtenu.

Par le même procédé il obtint le sel d'ammonium à 6 H₂O.

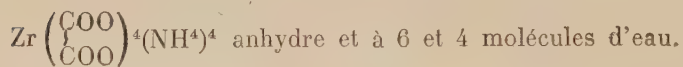
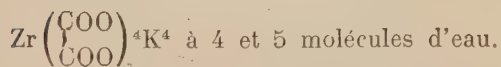
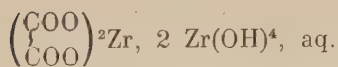
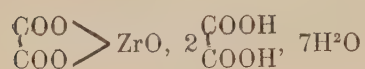
Rosenheim et Franck (2), toujours par le même procédé, ont préparé le sel de potassium à 5H₂O et le sel d'ammonium.

Paykull (1) a préparé le sel d'ammonium à 4H₂O.

Venable et Baskerville (3), enfin, ont obtenu le sel d'ammonium anhydre.

Dans le tableau suivant se trouvent tous les composés déjà connus :

TABLEAU I



CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES DE TRAVAIL

J'ai utilisé pour ces études les méthodes classiques des solubilités et des restes de Schreinemakers. J'en rappelle brièvement le principe :

Méthode des solubilités. — Soient deux corps A et B susceptibles de donner une combinaison moléculaire. On fait une série de mélanges variés de ces deux corps, le

rapport $\frac{A}{B}$ variant de 0 à l'infini. On les place dans des

petits flacons et on ajoute dans chacun d'eux le même volume d'eau. Cette eau étant en quantité insuffisante pour tout dissoudre. On agite et on laisse en contact à température fixe jusqu'à ce que les solutions soient saturées de l'un des sels ou de la combinaison ; l'équilibre ne dépend alors que de la concentration des solutions. On procède à l'analyse des phases liquides et on construit la courbe de solubilités. Tout changement d'orientation de cette courbe indique une modification de composition de la phase solide en équilibre avec la phase liquide.

Détermination de la composition des phases solides. —
Méthode des restes.

Pour déterminer la composition des phases solides on peut opérer de deux manières :

1°) par analyse directe, après les avoir soigneusement essorées.

2°) par la méthode des restes de Schreinemakers lorsque l'essorage est rendu trop difficile, en particulier lorsque les cristaux sont très petits. Les solides prélevés sont grossièrement essorés puis analysés. Ils renferment une certaine quantité d'eau mère. Portons sur un même graphique les compositions centésimales des phases liquides et des phases solides correspondantes et utilisons les coordonnées triangulaire (voir fig. 1). Chaque point des droites solutions restes donne la composition de mélanges combinaison eau-mère, depuis 0 % de combinaison 100 % d'eau-mère, jusque 100 % de combinaison 0 % d'eau-mère. Donc, le point représentant la composition de la combinaison se trouve à l'intersection de toutes les droites solutions restes construites à partir d'une même branche de la courbe de solubilité.

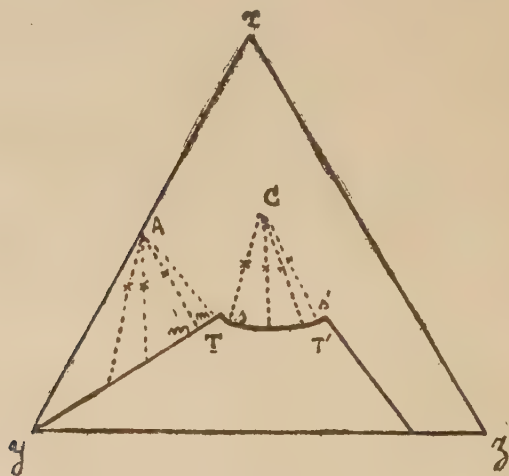


Fig. 1

Cette courbe de solubilité présente trois branches. Il y a donc formation d'une combinaison C. Les droites yA , Am ; délimitent le champ d'existence du corps $A. sC$, Cs' , celui du sel double C. En T il y a transition, la phase solide est constituée par le mélange de A et de C.

Les systèmes considérés à température constante sont monovariants le long des courbes et invariants aux points de transition. J'ai utilisé la méthode des restes pour l'étude de l'oxalate acide de zirconyle. Pour la recherche des oxalates neutres et basiques, j'ai dû effectuer la double décomposition entre l'acide oxalique et le nitrate de zirconyle. L'étude comparée des résultats analytiques des précipités et des solutions m'a permis de mettre en évidence la formation de combinaisons. Pour les systèmes oxalate de zirconyle oxalates alcalins, j'ai construit les courbes de solubilités.

Appareillage. — Les mélanges au nombre d'une vingtaine pour chaque mesure ont été introduits dans de petits flacons fermés par des bouchons de caoutchouc traversés par un agitateur en verre, recourbé à son extrémité. Le thermostat était constitué par un bain-marie réglé au dixième de degré.

Les mélanges ont été faits de telle sorte qu'après établissement de l'équilibre, il y avait de deux à quatre grammes de cristaux, le volume de la solution étant de quinze à vingt centimètres cubes.

Tous les systèmes ont été étudiés à 19° . Etant donné la très faible solubilité de l'oxalate de zirconyle dans les oxalates alcalins, notamment dans ceux de sodium et de potassium, j'ai dû étudier ces systèmes à des températures supérieures.

Celui du Na à 39 et 52° .

Celui du K à 35 et 52° .

Celui de NH^4 à 39° .

Celui du Rb à 40° .

Je n'ai pu dépasser les températures indiquées pour chaque

système, car, au-dessus, les mélanges forment des gels colloïdaux et se prennent en masse. La séparation des phases devient impossible. Avec l'oxalate de lithium il en est déjà ainsi à la température ordinaire. Il faut séparer les solutions des solides par filtration à la trompe. Avec les autres alcalins, sauf pour les quelques mélanges riches en oxalate de zirconyle pris en masse, la phase liquide bien que parfois très réduite a pu être prélevée à l'aide d'une pipette portée préalablement à la température du bain-marie. Cette opération fut souvent délicate. Avant de faire les prélèvements je me suis assurée de l'établissement de l'équilibre en vérifiant que deux prises d'essai, faites à deux ou trois jours d'intervalle suivant la température, donnaient les mêmes résultats à l'analyse ou avaient la même densité aux erreurs d'expérience près.

Les durées des expériences ont été les suivantes :

A 19° 12 jours à 3 semaines.

A 35 et 40° 8 à 12 jours.

A 52° 6 à 10 jours.

Les prises d'essai ont été pesées et analysées.

La densité fut prise chaque fois qu'il a été possible de le faire. Les phases solides étudiées par la méthode des restes ont été essorées rapidement avec du papier buvard, flaconnées et ensuite pesées et analysées. La composition de certains cristaux a été déterminée par analyse directe. Dans ce cas les prélèvements ont été soigneusement essorés sur des assiettes poreuses et avec du papier buvard, puis séchés à l'air jusqu'à poids constant avant l'analyse.

Méthodes d'analyse

Ces études ont comporté un grand nombre d'analyses. Les oxalates sont des corps assez peu solubles et les variations de solubilités observées sont faibles, aussi je me suis attachée à limiter le plus possible les erreurs. J'ai utilisé à la fois des méthodes pondérales et volumétriques.

1°) *Analyse des solutions.* — La zircone a été dosée par voie pondérale; elle a été précipitée de ses solutions par NH^4OH , calcinée au rouge vif et pesée.

L'acide oxalique a été dosé volumétriquement par MnO^4K en présence d'acide sulfurique.

Remarque : Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique au quart à une solution diluée d'oxalate de zirconyle dans les oxalates alcalins, il se forme un précipité extrêmement ténu qui trouble la liqueur. Il disparaît par chauffage prolongé vers 70° . Il ne m'a pas été possible de déterminer sa composition car il se forme en quantité trop faible pour permettre l'analyse. Il est constitué soit par de l'oxalate de zirconyle soit par un sulfo-oxalate prenant naissance en milieu sulfurique dilué. Plusieurs dosages d'acide oxalique d'une même solution ont donné des résultats divergents. Pour éviter ce précipité la prise d'essai a été additionnée de 5 cm^3 d'acide sulfurique au demi, chauffée vers 70° et ensuite diluée. Dans ces conditions aucun trouble ne se produit dans la liqueur.

Dans l'étude de l'oxalate acide de zirconyle l'eau a été calculée par différence. Dans celle des systèmes oxalates alcalins, oxalate de zirconyle, l'alcalin a été calculé et l'eau trouvée par différence. Avant l'analyse la neutralité des phases liquides a été vérifiée à l'aide d'un indicateur; cette méthode n'est en effet applicable qu'aux solutions non hydrolysées.

PRÉCISION DE LA MÉTHODE. — Le dosage de la zircone est très précis. L'erreur absolue est facilement réduite au dixième de milligramme. Les analyses étant faites sur une quantité de liqueur variant de 1 à 3 gr., la précision est au minimum de 0,01 %. L'oxalate de zirconyle est donc connu à 0,02 % près.

Si l'on opère le dosage de l'acide oxalique avec le permanganate décinormal, l'erreur maxima est de 0,04 %.

La précision avec laquelle est connu l'oxalate alcalin varie
suivant le rapport : $\frac{(\text{COOH})^2 \text{ comb. à Zr}}{(\text{COOH})^2 \text{ total}}$

En effet l'acide oxalique combiné aux alcalins s'obtient en retranchant de l'acide total l'acide combiné au zirconium. Plus le rapport est grand plus l'erreur relative est grande. Mais, sauf dans le système du lithium, la solubilité de l'oxalate de zirconyle est faible par rapport à celle de l'oxalate alcalin et l'erreur relative reste acceptable. La

précision est aussi fonction inverse du rapport $\frac{\text{COOM}}{\text{COOH}}$.

Ce rapport varie de 1,131 pour le lithium à 3,93 pour le césium. Aussi pour limiter les erreurs à 0,03 et 0,04 % ai-je dû, pour les systèmes du césium du rubidium et du

potassium, employer le permanganate $\frac{\text{N}}{20}$ et faire les analyses sur 2 et 3 g. de liqueurs.

2°) *Analyse des solides.* — Elle a été faite sur 0,2 g. de substance. Les solides non solubles dans l'eau ont été dissous dans l'acide sulfurique au demi à chaud. Le zirconium et l'acide oxalique ont été dosés comme précédemment,

l'acide avec le permanganate $\frac{\text{N}}{20}$.

La zircone est connue à 0,05 % près. L'acide à 0,1 % près. L'alcalin a été dosé à l'état de carbonate par l'acide sulfurique en présence d'hélianthine.

Par chauffage modéré pendant un quart d'heure l'oxalate alcalin se transforme en carbonate, l'oxalate de zirconyle en zircone. On reprend par l'eau pour séparer la zircone et on titre. Dans ce dosage l'erreur est fonction du poids atomique de l'alcalin.

Avec $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}$ pour les oxalates de Li l'erreur est de 0,02 %

10 pour les oxalates de Cs elle serait de 0,3 %

Aussi ai-je dû pour les oxalates de césium et de rubidium employer $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$

50. L'erreur maximum (pour le césium) est de 0,06 %.

La teneur en eau est donc connue à 0,2 % près. Dans les combinaisons obtenues, une molécule d'eau correspondant au moins à 1,74 % d'eau, le nombre de ces molécules est donc connu avec précision.

L'ammoniaque a été dosée par la méthode suivante :

Elle a été déplacée par la magnésie et entraînée par un courant de vapeur d'eau dans de l'acide sulfurique titré.

Préparations des produits utilisés

J'ai dû préparer un certain nombre de matières premières.

Zircone. — La zircone hydratée $\text{Zr}(\text{OH})^4 + \text{aq.}$ a été obtenue par action de l'ammoniaque sur le sulfate de zirconium.

Remarque. — Il faut laver le plus rapidement possible, car au bout de cinq à six jours de contact avec l'eau très peu chargée de sulfate d'ammonium elle donne une solution colloïdale ainsi que l'a fait remarquer Szilard (6).

Cette zircone a été partiellement séchée à l'air et rendue homogène par brassage. Elle contenait environ cinq fois son poids d'eau.

Oxalate de zirconyle. — L'oxalate de zirconyle a été préparé en versant dans une solution saturée d'acide oxalique une solution de nitrate de zirconyle en quantité calculée pour neutraliser exactement l'acide. On obtient, ainsi que l'ont montré différents auteurs, une solution colloïdale d'oxalate neutre de zirconyle. Au bout d'une nuit le précipité volumineux est rassemblé. On le filtre, on le fait sécher à l'étuve à une température inférieure à

50°. Il devient dur et prend l'aspect de la corne. On le pulvérise et on le lave à l'eau plusieurs fois. Il est alors beaucoup plus maniable et donne moins facilement des solutions colloïdales. On le sèche à l'air à la température ordinaire. Il a pour formule :



Remarques. — 1°) J'ai utilisé le nitrate de zirconyle de préférence au chlorure car j'ai observé en faisant des essais, que les précipités obtenus avec le nitrate étaient plus faciles à manipuler que ceux préparés à l'aide du chlorure.

2°) Il est préférable de faire la précipitation avec des solutions très concentrées. Le précipité se rassemble d'autant plus facilement que l'eau mère est plus riche en électrolytes. Il n'est pas alors besoin, ainsi que l'ont noté Rosenheim et Franck, d'ajouter de l'acétate de sodium pour transformer le sol en gel.

Oxalates alcalins. — J'ai préparé également les oxalates de lithium, de rubidium, de césium et de potassium, en neutralisant par l'acide oxalique les solutions d'alcalis ou de carbonates alcalins, et en évaporant au bain-marie. Les cristaux furent séchés à l'air.

La difficulté de ces études a été due, en premier lieu, à la formation de nombreuses solutions colloïdales et de gels volumineux. La zircone, l'oxalate neutre de zirconyle, commencent par se dissoudre dans l'acide oxalique et dans les oxalates alcalins en donnant des solutions vraies. S'ils se trouvent en excès, ils tendent à donner des solutions colloïdales qui précipitent difficilement.

Elle a été également, ainsi qu'il sera exposé dans les chapitres suivants, à la difficulté avec laquelle la cristallisation des mélanges s'est produite.

CHAPITRE II

LES OXALATES DE ZIRCONYLE

1°) ETUDE DU SYSTÈME $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $(\text{COOH})_2$, H_2O .

Ce système a été étudié à 19°.

Les mélanges étaient constitués par de la zircone contenant cinq fois son poids d'eau et par l'acide oxalique $(\text{COOH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$. Après établissement de l'équilibre les phases solides contenues dans les huit premiers flacons, les plus riches en zircone, étaient à l'état de gel, et ont dû être séparées par filtration à la trompe. Dans les autres flacons les solides étaient cristallisés. Leur composition fut déterminée par la méthode des restes.

Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau suivant. Ils sont exprimés en grammes de zircone anhydre et d'acide oxalique pour 100 gr. de solutions ou de cristaux. La courbe de solubilité a été représentée dans le système de coordonnées rectangulaires et triangulaires.

TABLEAU II

N°	Densité des Solutions	Composition des Solutions		Composition des Solides			Formule des Solides
		ZrO ²	(COOH) ²	ZrO ²	(COOH) ²	H ² O	
1	1,0166	0,85	0,85	47,23	1,60	51,17	Zr(OH) ⁴
2	1,0261	1,46	2,44	47,75	1,75	50,50	
3	1,0371	2,08	3,60	43,50	3,10	53,40	
4	?	4,10	7,95	44,20	3,50	52,30	
5	?	4,58	9,21	43,50	4,10	52,40	
6	1,1126	5,18	10,56	43,75	4,25	52,00	
7	1,1435	6,43	13,22	45,10	5,50	49,40	2 phases solides
8	1,1544	6,85	14,26	28,10	42,20	29,70	
9	1,1541	6,58	14,44	24,71	53,92	21,37	
10	1,1511	6,30	14,51	24,52	53,82	21,66	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{ZrO}$
11	1,1434	5,75	14,73	24,48	53,73	21,79	
12	1,1402	5,51	15,05	24,45	53,50	22,05	
13	1,1383	5,13	15,51	17,13	51,10	31,79	2(COOH) ² , 7H ² O
14	1,1352	4,70	15,75	6,60	60,10	33,30	
15	1,1313	4,54	15,61	traces	70,95	20,05	
16	1,1213	4,20	15,05	»	71,50	18,50	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}, 2\text{H}^2\text{O}$
17	1,1173	3,83	14,37	»	71,50	18,50	
18	1,1023	3,10	13,06	0	71,54	18,46	
19	1,0825	2,29	11,38	0	71,46	18,54	
20		0	8,73	0	71,50	18,50	

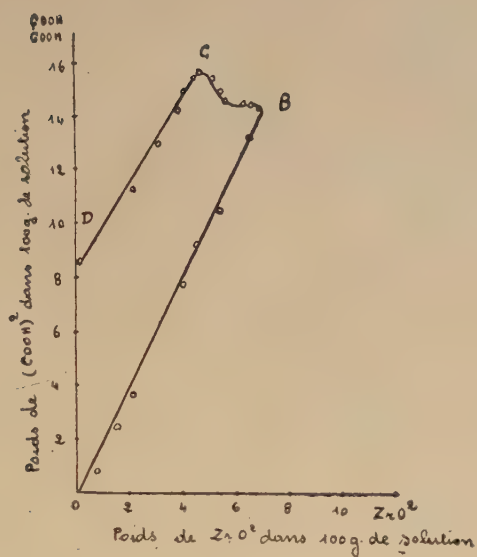


Figure 2
Composition des solutions saturées à 19°

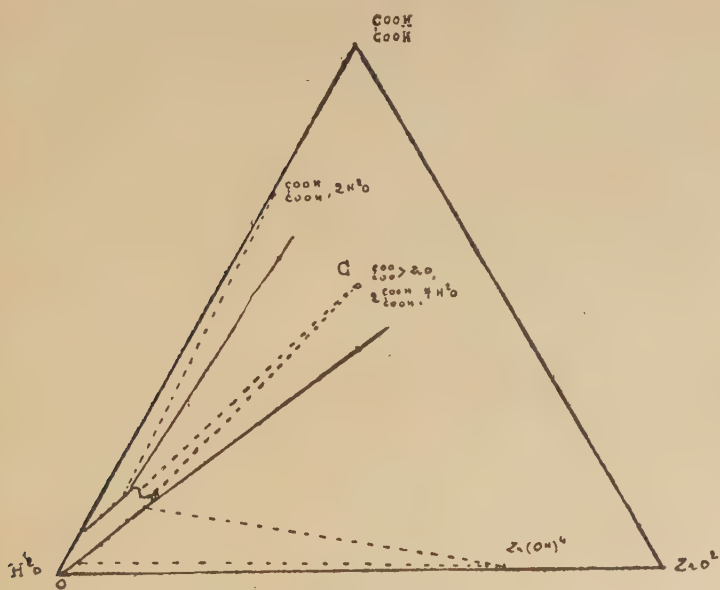


Figure 3
Système $\begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$, Zr(OH)^4 , H^2O à 19°

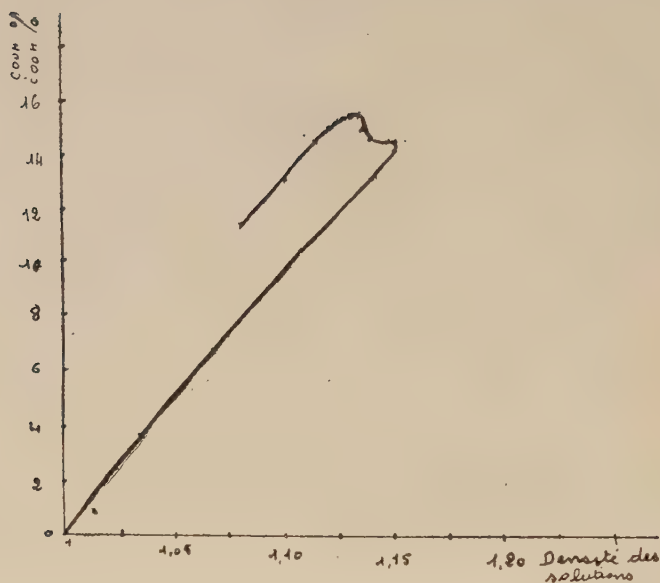
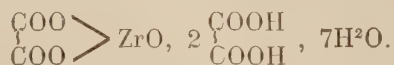


Figure 4

Courbe des densités des solutions en fonction de leur teneur en acide oxalique

Discussion. — La courbe de solubilité présente trois branches relatives : OB au dépôt de zircone, BC à la formation d'une combinaison et CD au dépôt d'acide oxalique. La méthode des restes permet de donner à cette combinaison la formule suivante :



Les droites solutions restes concourent en effet en un point ayant pour coordonnées :

$$(\text{COOH})^2 : 54 \quad \text{ZrO}^2 : 24,75 \quad \text{H}^2\text{O} : 21,25$$

Ces nombres sont approchés, les droites se coupent sous un angle trop aigu pour que les coordonnées soient déter-

minées avec précision. Pour avoir un résultat exact il est nécessaire d'essorer le plus complètement possible les phases afin que leurs compositions soient voisines de celle de la combinaison.

La droite OC (fig. 3) est constamment dans le domaine d'existence du sel double. Ce dernier est donc soluble dans l'eau sans altération et recristallisable de ses solutions.

Le mélange initial contenant une molécule de zircone pour trois molécules d'acide oxalique donne le maximum de combinaison. Dans la phase liquide et dans la phase solide les deux constituants se trouvent dans la même proportion.

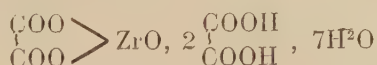
Dans les flacons riches en zircone, du n° 1 au n° 8, les solides étaient à l'état de gel et une faible quantité de zircone était passée à l'état de solution colloïdale, c'est ce qui explique que dans les phases liquides représentées par la droite OB (fig. 2) le rapport $(\text{COOH})^2$ soit un peu

$$\text{ZrO}^2$$

supérieur à trois.

J'ai préparé la combinaison en faisant évaporer à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, une solution d'acide oxalique saturée exactement de zircone.

Les cristaux essorés soigneusement et séchés à l'air jusqu'à poids constant ont été analysés. On peut leur attribuer la formule suivante :



	trouvé	calculé
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$		
ZrO ²	53,88	53,85
H ² O	24,60	24,59
	21,52	21,55

C'est le sel de Venable et Baskerville et de Rosenheim et Franck.

Il est donc impossible de neutraliser l'acide oxalique par la zircone. Pour obtenir les oxalates neutre et basique il faut avoir recours à d'autres méthodes.

Remarque. — La courbe des densités des solutions en fonction de leurs teneurs en acide oxalique a la même allure que la courbe de solubilité.

2°) ETUDE DE LA DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE L'ACIDE OXALIQUE ET LE NITRATE DE ZIRCONYLE.

Par action de l'acide oxalique sur le nitrate de zirconyle en présence d'eau il se forme un précipité blanc, gélatineux, qui se rassemble difficilement, et dont la composition varie suivant les proportions des deux réactifs employés.

J'ai étudié systématiquement cette précipitation afin de retrouver les deux oxalates annoncés et de préciser leur teneur en eau ; l'oxalate neutre est en effet décrit avec vingt, quatre et une molécule d'eau, et celle de l'oxalate basique n'a pas été mentionnée, seul le rap-

port : $\frac{\text{Zr}}{(\text{COOH})^2} = 1,5$ a été calculé.

J'ai recherché également si des sels basiques autres que le précédent sont susceptibles de se former.

Les mélanges variés, acide oxalique, nitrate de zirconyle, ont été additionnés d'eau et laissés en contact à 19° et agités fréquemment pendant quinze jours. Les phases solides primitivement cristallines, se transforment en masses denses, translucides ou opalescentes, qui se rassemblent bien au bout de ce temps.

La séparation des phases a été faite par filtration à la trompe. Les précipités ont été minutieusement essorés, séchés à l'air et analysés. Dans les solutions la zircone et l'acide oxalique seuls ont été dosés.

Les résultats analytiques se trouvent consignés dans le tableau suivant. Ils sont exprimés en grammes de zirconium et d'acide oxalique pour 100 gr. de solutions ou de solides. Deux graphiques traduisent ces résultats, le premier représente la teneur en zirconium des phases liquides en fonction de la composition des mélanges initiaux, le second les variations du rapport $\frac{\text{Zr}}{(\text{COOH})^2}$ des solides recueillis en fonction de celui des constituants.

TABLEAU III

N°	Mélanges Initiaux	Composition des Solutions		Compositions des Solides				Formule des Solides
	Zr	Zr	(COOH) ²	Zr	(COOH) ²	H ₂ O	$\frac{\text{Zr}}{(\text{COOH})^2}$	
	(COOH) ²							
1	0,11	1,79	11,25	Traces de solides				Mélanges
2	0,27	2,75	9,12	» »				
3	0,51	2,38	6,85	» »				
4	0,78	0,45	1,14	29,4	32,95	37,75	0,88	
5	0,80	0,31	0,81	32,60	35,86	31,54	0,89	$\left. \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\} > \text{ZrO}, 4\text{H}_2\text{O}$
6	0,98	0,43	0,30	32,60	34,22	33,18	0,93	
7	1,00	0,31	0,25	34,05	33,75	32,20	1,00	
8	1,09	0,30	0,20	34,10	33,60	32,30	1,00	
9	1,12	0,47	traces	34,45	32,95	32,50	1,03	Mélanges
10	1,14	0,20	»	34,74	31,55	32,71	1,08	
11	1,20	0,10	»	35,12	31,00	33,88	1,12	
12	1,28	0,05	»	35,50	27,80	36,70	1,30	
13	1,33	0,	»	36,46	23,97	39,57	1,49	
14	1,50	0,30	traces	36,40	24,02	39,58	1,50	
15	1,66	2,12	»	36,35	24,05	39,60	1,49	
16	2,00	2,19	»	36,28	24,01	39,71	1,49	
17	2,50	3,92	»	36,30	24,00	39,70	1,50	
18	3,00	4,54	»	36,40	24,05	39,55	1,50	$2 \left\{ \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\} > \text{ZrO},$ Zr(OH) ⁴ , 11H ₂ O
19	3,50	5,01	»	36,65	24,00	39,35	1,51	
20	4,00	5,31	»	36,46	23,21	40,33	1,55	
21	5,00	6,05	»	36,30	25,00	38,70	1,44	

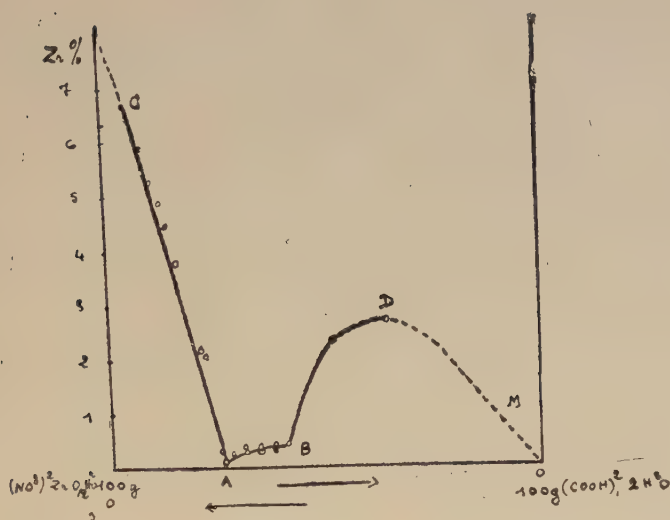


Figure 5
Teneurs des solutions en Zirconium

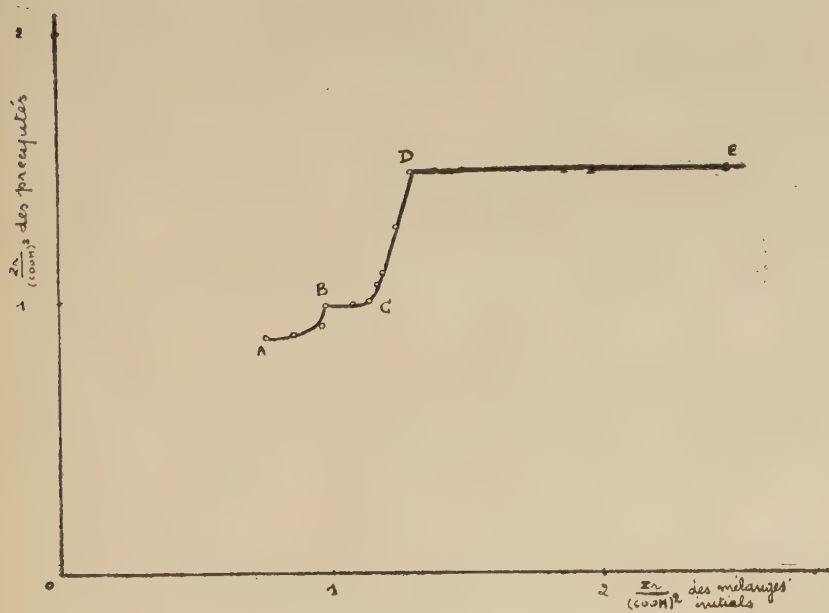


Figure 6

Discussion. — Si on considère la courbe des teneurs en zirconium des solutions en fonction des compositions des mélanges initiaux, on remarque qu'elle est formée de trois branches : BDM, AB et AC. Le long de BDM le pourcentage en zirconium passe par un maximum puis décroît régulièrement ; entre A et B la précipitation est presque totale ; de A à C la teneur en métal croît de façon régulière.

Les phases solides correspondant à BD (provenant des mélanges allant des n^{os} 1 à 6) sont constituées par des oxalates acides de zirconyle à l'état de gels difficiles à manipuler. Leur étude n'a pas été approfondie, la formation de l'oxalate acide ayant fait l'objet du paragraphe précédent. Il faut cependant remarquer que la concentration des solutions en zircone est maximum pour le mélange formé de trois molécules d'acide oxalique pour une de nitrate de zirconyle, correspondant à la composition de l'oxalate acide.

A partir du flacon n^o 6 l'acide oxalique n'existe plus dans les solutions qu'à l'état de traces ; les sels formés sont donc insolubles ; à la branche AB correspond une précipitation presque totale des constituants. C'est donc à partir des mélanges relatifs à cette branche, du n^o 7 (une molécule de $(\text{NO}_3)_2\text{ZrO}$ pour une molécule de $(\text{COOH})_2$) au n^o 14 (trois molécules de nitrate pour deux d'acide) que se forment les combinaisons insolubles en quantité maximum.

L'examen de la courbe des solides n^o 5 montre que le rapport $\frac{\text{Zr}}{\text{acide}}$ n'est pas le même dans les précipités que dans les mélanges qui leur ont donné naissance. L'oxalate neutre $\frac{\text{Zr}}{\text{acide}} = 1$ s'obtient à partir de constituants en proportions variables entre de faibles limi-

tes 1 $\left\langle \frac{\text{Zr}}{\text{acide}} \right\rangle 1,12$. L'excès de zircone se retrouve en

solution. Quant à l'oxalate basique, $\frac{\text{Zr}}{\text{acide}} = 1,5$ il se forme

déjà dans le mélange contenant 1,32 molécule de zircone pour une d'acide. L'excès d'acide par rapport à la combinaison reste dissous.

Dans les mélanges dont les proportions de Zr par rapport à $(\text{COOH})_2$ varient de 1,15 à 1,32, prennent naissance des oxalates de basicité croissante. Ce ne sont vraisemblablement pas des combinaisons définies. CD (fig. 6) est une droite. Si un oxalate basique intermédiaire se formait il est probable qu'entre C et D se trouverait un palier analogue à celui observé en BC. Il n'est cependant pas possible de l'affirmer.

L'examen de la branche de courbe AC (fig. 5) et des précipités correspondants, nous montre que l'oxalate basi-

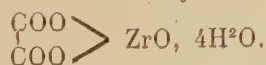
que $\frac{\text{Zr}}{\text{acide}} = 1,5$ est le sel le plus riche en zircone susceptible de se former.

Dans les phases solides en équilibre avec les solutions représentées par AC, le rapport $\frac{\text{Zr}}{\text{acide}}$ varie de 1,5 à 1,55.

La présence d'un excès de zircone est facilement explicable. Les précipités gélatineux retiennent de l'eau mère chargée de nitrate de zirconyle. Ils sont très difficilement essorables et les lavages les transformant en solutions colloïdales, sont presque impossibles à réaliser lorsqu'on opère sur de petites quantités de produits.

Résumé. — Deux sels ont été obtenus à 19° :

1°) L'oxalate neutre de zirconyle. Il a pour formule :

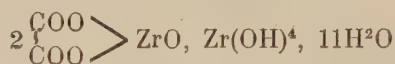


Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COOH) ²	33,64	33,68
ZrO ²	46,06	46,10
H ² O	20,30	20,21

Il se présente sous forme d'une poudre blanche. C'est le sel de Rosenheim et Franck :

2°) L'oxalate basique suivant :



Résultats analytiques :

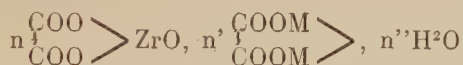
	trouvé	calculé
(COOH) ²	24,02	24,07
ZrO ²	49,40	49,44
H ² O	26,58	26,48

C'est une poudre blanche qui à l'œil ne se différencie pas de l'oxalate neutre. C'est le sel que Lowestein avait signalé, sans mentionner son degré d'hydratation, et décrit comme se présentant en cristaux biréfringents donnant un liquide laiteux par deshydratation. Les gels translucides que j'ai observés perdent peu à peu leur eau et donnent une poudre blanche.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES SYSTÈMES OXALATES DE ZIRCONYLE OXALATES ALCALINS & EAU

J'ai étudié les systèmes oxalates de zirconyle oxalates alcalins et eau pensant obtenir des combinaisons moléculaires du type :



analogues à celles que forment de nombreux sels de zirconyle tels que les bromure, chlorure, iodure avec leurs correspondants alcalins (8).

Une première étude a été faite avec tous les oxalates à la température de 19°. Les oxalates finement pulvérisés ont été laissés en contact pendant environ trois semaines. Au bout de ce temps des analyses faites à trois jours d'intervalle ayant donné des résultats identiques, j'ai considéré l'équilibre établi.

J'ai construit les courbes représentatives de la composition des phases liquides. La solubilité de l'oxalate de zirconyle est faible ; cependant on peut reconnaître (sauf pour le système du sodium) que chaque isotherme est formée de trois branches de courbe ; il y a donc formation

d'une combinaison en solution ; mais les phases solides correspondant aux combinaisons annoncées sont constituées par des mélanges d'oxalates ; la loi des phases ne paraît donc pas s'appliquer à ces systèmes. S'il en est ainsi c'est que ces systèmes sont en faux équilibre et évoluent très lentement comme je l'ai constaté par la suite, de la manière suivante :

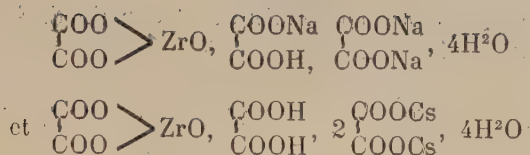
Quelques mélanges devant, d'après les courbes de solubilité, donner naissance à des combinaisons ont été laissés en contact pendant très longtemps ; les mélanges d'oxalate de zirconyle avec les oxalates de rubidium, de potassium, d'ammonium et de lithium pendant un an ; avec les oxalates de sodium et de coesium pendant deux mois environ. Au bout de ces temps les flacons contenant l'oxalate de rubidium renfermaient quelques paillettes brillantes mais en faible quantité ; il n'a pas été possible de les analyser. Dans les flacons renfermant les oxalates de lithium, de potassium et d'ammonium aucune trace de cristallisation nouvelle n'était décelable.

Mais déjà après un mois de contact, les oxalates de sodium et de coesium ont donné, avec l'oxalate de zirconyle, de petits cristaux qui grossirent peu à peu ; au bout de deux mois environ on put en recueillir suffisamment pour en faire l'analyse : (2 à 3 dg. dans 10 gr. de mélanges).

Ces cristaux ont la composition centésimale suivante :

Sel de sodium		Sel de coesium	
(COOH) ²	52,41	(COOH) ²	33,15
Zr	17,83	Zr	8,66
Na	13,14	Cs	49,79
		H ² O	8,40

On peut leur attribuer les formules ci-dessous :



Ce sont des sels acides de zirconyle; donc des produits d'hydrolyse.

Ces résultats permettent de supposer que les combinaisons oxalates de zirconyle oxalates alcalins, annoncées par les courbes, se forment en solution, mais qu'elles s'hydrolysent peu à peu d'une manière très lente suivant la réaction d'équilibre :



et qu'au bout d'un certain temps, plusieurs années peut-être, les oxalates de potassium, de rubidium, d'ammonium et de lithium donneraient également avec l'oxalate de zirconyle des combinaisons acides cristallisées. Il est possible que l'état physique de l'oxalate de zirconyle influe sur la vitesse de l'hydrolyse, le gel formé enrobant les cristaux d'oxalates alcalins et retardant la réaction.

Ceci expliquerait que la loi des phases ne s'applique pas à ces systèmes au moment de leur étude; l'hydrolyse bien que non décelable par les réactifs colorés, était vraisemblablement commencée lorsque les analyses ont été effectuées.

Malgré les difficultés rencontrées j'ai continué l'étude de ces systèmes à des températures plus élevées afin de rechercher si les combinaisons acides se formaient plus rapidement dans ces nouvelles conditions. Mais dans la plupart des cas, notamment avec les oxalates d'ammonium, de sodium et de lithium, l'élévation de température favorise la formation de gels difficiles à manipuler et dont on ne peut extraire la phase liquide. Je n'ai pas dépassé 52°. J'ai

pu construire plusieurs isothermes avant que l'hydrolyse ne soit décelable. Elles sont analogues à celles de 19°. Les phases solides correspondant aux combinaisons annoncées étaient toutes constituées par des mélanges. Dans aucun cas je n'ai obtenu de sels doubles cristallisés.

Cependant pour les systèmes du Rb, du Cs et de NH_4 , par évaporation des phases liquides obtenues aux différentes températures, il se forme, en fin de cristallisation, un léger dépôt de sel double acide.

Les différentes courbes de solubilité obtenues ne sont donc pas vraiment des courbes d'équilibre. Mais elles m'ont semblé intéressantes car elles indiquent la formation de combinaisons en solution et elles m'ont permis ainsi de rechercher et d'isoler toute une série de combinaisons moléculaires acides de l'oxalate de zirconyle avec les oxalates alcalins.

Les résultats analytiques de tous les systèmes, exprimés en grammes d'oxalate de zirconyle et d'oxalates alcalins et rapportés à 100 gr. de solutions ou de cristaux sont consignés et représentés graphiquement dans les tableaux et figures qui suivent. Sur un même graphique sont tracés toutes les courbes isothermes d'un même système. En abscisses, sont portés les pourcentages d'oxalates alcalins, en ordonnées ceux d'oxalate de zirconyle. Etant donné la faible solubilité de ce dernier oxalate j'ai dû employer parfois une échelle plus grande pour les abscisses que pour les ordonnées.

SYSTÈME $(\text{COO})_2\text{ZrO}$, $(\text{COONa})_2$, H_2O

Ce système fut étudié en premier. Il l'a été aux trois températures de 19°, 39° et 52°. De nombreux gels se sont formés dans les mélanges riches en oxalate de zirconyle. A 19° cet oxalate est très peu soluble, et les variations de solubilité de l'oxalate de sodium sont très faibles; aussi l'étude n'a-t-elle pas été approfondie et a été limitée à quelques mélanges.

TABLEAU IV

Compositions des solutions		Solides séparés à 19°
$(\text{COO})_2\text{ZrO}$	$(\text{COONa})_2$	
0,37	4,35	Mélanges d'oxalates
0,55	4,49	
0,45	4,38	
0,49	4,37	
0,66	4,55	
0,52	4,46	

Ces résultats nous montrent que la solubilité de l'oxalate de zirconyle ne varie pas régulièrement. Elle accuse deux maxima. Celle de l'oxalate de sodium se comporte exactement de la même manière. Si les deux sels ne réagissaient pas, il n'y aurait aucune raison pour qu'il en soit ainsi. D'après ces résultats, on peut supposer que des combinaisons oxalate de zirconyle oxalate de sodium existent, mais seule l'étude à des températures supérieures peut permettre de l'affirmer.

A 39° et 52° la solubilité de l'oxalate de zirconyle est encore faible, mais ses variations sont tout de même assez importantes pour permettre une représentation graphique. Les résultats sont consignés dans le tableau 5 et représentés fig. 7.

TABLEAU V

Etude à 39°				Etude à 52°				
N°	Composition des Solutions		Composition des Solides		Composition des Solutions		Composition des Solides	
	(COO) ² ZrO	(COONa) ²	(COO) ² ZrO	(COONa) ²	(COO) ² ZrO	(COONa) ²	(COO) ² ZrO	(COONa) ²
1	gel infiltrable		oxalate de		gel infiltrable		oxalate de	
2	1,15	3,30	zirconyle		1,50	3,86	zirconyle	
3	1,31	3,87	» traces		1,72	4,94	57,94	20,50
4	0,99	3,95	55,41	28,58	1,30	4,85	57,95	21,48
5	0,93	4,16	50,03	35,34	1,29	5,15	47,33	33,95
6	0,82	4,21	50,81	36,87	1,40	5,29	48,28	33,30
7	0,72	4,27	50,03	38,41	1,48	5,49	44,66	36,32
8	0,77	4,31	43,37	44,02	1,36	5,34	44,95	37,67
9	0,65	4,29	39,58	48,68	1,31	5,23	36,40	49,77
10	0,60	4,48	35,85	54,75	1,25	5,22	40,36	49,10
11	0,63	4,41	32,76	57,90	1,14	5,19	34,34	53,79
12	0,64	4,50	31,12	61,08	1,12	5,19	22,95	72,51
13	0,66	4,80	25,48	69,15	0,99	5,14	11,71	88,09
14	0,66	4,62	23,22	73,40	0,90	5,00	9,70	90,00
15	0,41	4,33	13,77	83,46	0,54	4,98	traces	99,50
16	0,20	4,22	6,60	91,80	0,29	5,13	»	99,80
17	0,07	4,20	traces	99,80	0,20	4,59		
18	0,00	4,00	oxalate de sodium		0,00	4,40	oxalate de sodium	

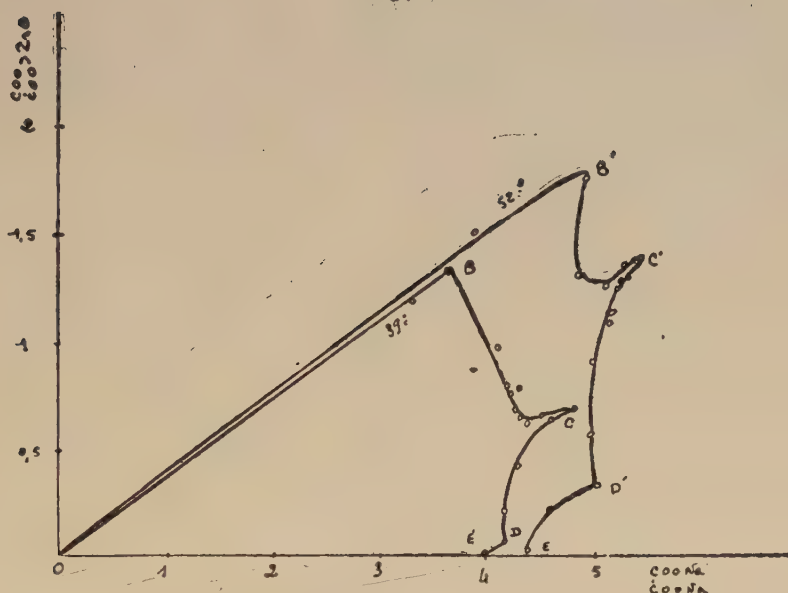
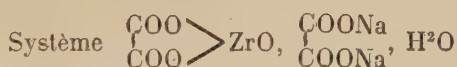


Figure 7



Discussion. — Les deux isothermes de 39° et de 52° sont analogues et présentent quatre branches : OB, OB' correspondent à des solutions en partie colloïdales et n'ont pu être déterminées que par deux points. BC, B'C', CD, C'D' sont relatives à un dépôt de mélanges. Les variations de solubilité de l'oxalate de zirconyle et de l'oxalate de sodium sont parfois de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, ce qui explique les petites irrégularités des courbes. Les phases solides correspondant à DE et D'E' sont de l'oxalate de sodium.

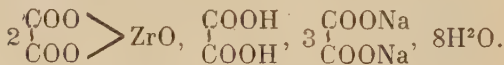
Les branches BC, B'C', CD, C'D' semblent donc indiquer la formation de deux combinaisons en solution. La composition variable des phases solides correspondantes ne me permet pas de l'affirmer.

Quelques mélanges relatifs à BC et à CD formés de 5 gr. de solides et de 25 cm³ d'eau, laissés à 39° ont donné des gels à la longue. A 19° les constituants étant dans les mêmes proportions, la cristallisation ne s'est pas produite non plus, même au bout de six mois. J'ai réduit alors de moitié le volume d'eau des mélanges qui étaient constitués par 10 gr. de solides et 25 cm³ d'eau. Après environ un mois de contact, dans le flacon contenant une molécule d'oxalate de zirconyle pour une molécule d'oxalate de sodium de petits cristaux sont apparus. Un mois plus tard on put en recueillir quelques décigrammes. Ils se présentent sous la forme de prismes monocliniques de 2 à 3 $\frac{m}{m}$, s'effleurissant rapidement à l'air et devenant très friables au bout de quelques semaines. Ils sont très difficilement solubles dans l'eau. Ils se forment également, mais en quantité beaucoup plus faible, dans les mélanges dont les constituants varient dans les proportions de 1 mol. de (COO)²ZrO, 1 mol. (COONa)² à 1 mol. (COO)²ZrO, 2 mol. (COONa)².

Ils ont été essorés un à un, séchés à l'air et analysés. Les résultats permettent de leur attribuer la formule suivante :



ou en doublant les coefficients :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COOH) ²	52,41	52,61
Zr	17,83	17,77
Na	13,14	13,14

On peut admettre que cette combinaison est un produit d'hydrolyse. Il est probable que la combinaison oxalate de zirconyle oxalate de sodium qui semble être annoncée par les courbes réagit avec l'eau aussitôt formée pour donner un sel acide ; les mélanges au moment de leur étude devaient donc se trouver en faux équilibre et évoluer avec une extrême lenteur.

A partir de ces systèmes je n'ai pu isoler une deuxième combinaison. J'ai observé, toujours à 19° dans quelques mélanges riches en oxalate de sodium, la formation de fines aiguilles, mais je n'ai jamais pu en recueillir suffisamment pour faire une analyse.

L'évaporation des phases liquides a donné une poudre blanche, constituée vraisemblablement par le mélange d'oxalates ; mais pas de combinaisons nouvelles.

Au bout de six mois environ, j'ai remarqué que dans une dizaine de mélanges variés, riches en oxalate de sodium, s'étaient formés des cristaux de même forme que les précédents mais beaucoup plus gros. Ils étaient opaques et avaient chacun une composition particulière. En les brisant on pouvait voir de petits blocs d'oxalate de sodium emprisonnés. Ce n'était pas des composés définis.

On peut conclure de cette étude que vraisemblablement deux combinaisons moléculaires oxalate de zirconyle oxalate de sodium doivent se former en solution à 39° et 52°, et sans doute aussi à 19°. Il est probable que l'une s'hydrolyse pour donner un sel double acide ; il est possible que l'autre se comporte de même, mais d'une manière beaucoup plus lente, de telle sorte qu'il ne m'a pas été permis de l'observer.

SYSTÈME $(\text{COO})^2\text{ZrO}$ $(\text{COOCs})^2$ H_2O

Ce système n'a été étudié qu'à la température de 19°.

Voici les résultats analytiques obtenus :

TABLEAU VI

N°	Composition des Solutions		Composition des Solides	
	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COOCs})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COOCs})^2$
1	1,02	5,00	oxalate de zirconyle	
2	1,30	7,58		
3	1,80	10,00		
4	2,19	12,17		
5	2,44	14,50	49,86	12,65
6	2,22	14,57	47,01	15,32
7	1,80	15,00	37,95	36,15
8	1,29	17,02	36,89	37,16
9	1,02	19,05	35,40	37,86
10	0,97	19,83	34,98	38,39
11	0,82	22,60	33,85	35,40
12	0,60	25,10	oxalate de cæsium	
13	0,10	32,00		
14	0,00	33,93		

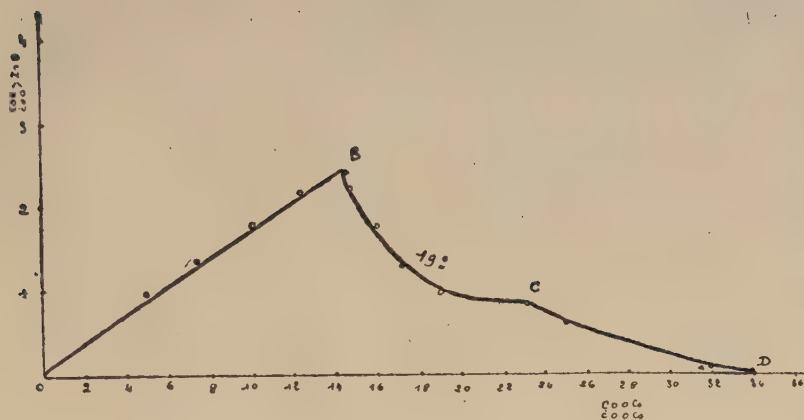


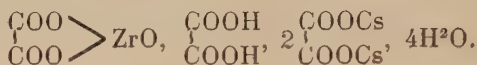
Figure 8



Discussion. — La courbe de solubilité obtenue présente trois branches auxquelles correspondent successivement des dépôts d'oxalate de zirconyle, d'un mélange de composition variable et d'oxalate de coesium. Il est probable qu'une combinaison se trouve en solution. Comme elle n'existait pas dans les phases solides, j'ai pensé que de même que pour le système du sodium, les mélanges d'oxalates de zirconyle et de coesium devaient se trouver en faux équilibre et donneraient à la longue des produits d'hydrolyse. Aussi quelques mélanges correspondant à la branche BC de la courbe ont-ils été laissés en contact à 19°. Au bout de un mois, des cristaux très fins ont pris naissance et après un nouveau mois on put en recueillir suffisamment pour faire une analyse. Ces cristaux sont très petits, ce qui rendit leur essorage difficile. Après séchage à l'air jusqu'à poids constant ils ont été analysés.

Les résultats montrent que la combinaison obtenue doit

être un produit d'hydrolyse auquel on peut attribuer la formule suivante :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	33,15	33,06
Zr	8,66	8,56
Cs	49,79	49,90
H ² O	8,40	8,47

Elle a la même composition, aux molécules d'eau près, que les zirconi-oxalates de potassium et d'ammonium trouvés par différents auteurs. (Voir introduction).

Comme la combinaison annoncée par la courbe doit se trouver en solution, j'ai essayé de la faire cristalliser par évaporation des phases liquides correspondant à la branche BC de la courbe. En fin de cristallisation il s'est déposé le sel double précédent. L'hydrolyse se produit donc pendant la concentration.

Cette combinaison se dépose également à la fin de l'évaporation d'une solution obtenue en saturant à chaud d'oxalate de zirconyle, une solution d'oxalate de coesium. Par ces procédés on obtient de très petits cristaux, et en très faible quantité. Pour en recueillir davantage on peut procéder ainsi : On porte le mélange d'oxalates additionné d'eau au bain-marie bouillant pendant cinq minutes au maximum. Il ne faut pas dépasser ce temps car l'oxalate de coesium se décompose vite à 100° et il faut éviter, dans la mesure du possible, la formation de carbonate ; d'autre part, si on prolonge le chauffage, la masse se transforme en gel. Par refroidissement à la température ordinaire il se dépose

des prismes très caractéristiques assez gros, qui ont exactement la même composition que les précédents. Si on opère à 80° au lieu de 100°, la cristallisation ne se produit pas par refroidissement. A 100° la solubilité de l'oxalate de zirconyle est donc beaucoup plus grande qu'aux autres températures et son hydrolyse plus rapide.

En résumé, l'étude de ce système nous permet de supposer qu'une combinaison moléculaire oxalate de zirconyle oxalate de coesium se forme en solution, mais quelle s'hydrolyse vraisemblablement peu à peu pour donner un sel acide.

SYSTÈME $(\text{COO})^2\text{ZrO} : (\text{COORb})^2, \text{H}^2\text{O}$

Ce système a été étudié aux deux températures de 19° et de 40°.

Résultats analytiques :

TABLEAU VII

N°	Etude à 19°				Etude à 40°			
	Composition des Solutions		Composition des Solides		Composition des Solutions		Composition des Solides	
	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COORb})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COORb})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COORb})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COORb})^2$
1	0,55	3,50	oxalate de zirconyle		0,38	2,15	oxalate de zirconyle	
2	2,00	6,50			1,85	5,13		
3	2,63	8,63			2,71	8,29		
4	3,01	9,04			4,35	15,05		
5	3,22	10,67	56,22	7,28	5,04	18,29	55,87	31,14
6	2,41	10,70	50,42	15,24	5,10	18,40	54,75	32,20
7	1,76	10,76	42,58	23,40	4,85	19,34	50,00	33,89
8	1,20	11,00	41,40	26,70	3,13	20,83	35,61	62,07
9	0,91	12,70	40,84	33,11	2,50	22,00	33,50	63,70
10	0,77	14,50	38,40	36,50	1,95	23,10	32,80	63,75
11	0,74	17,40	36,89	38,05	1,40	30,30	29,60	68,40
12	0,65	22,41	35,47	46,03	1,00	34,40	28,40	69,70
13	0,20	22,45	oxalate de rubidium		0,10	35,40	oxalate de rubidium	
14	traces	22,50			0,00	35,53		
15	0,00	22,68						

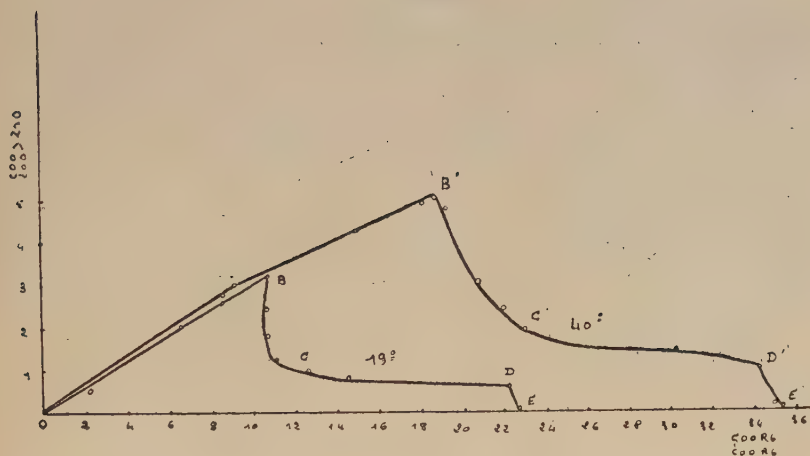


Figure 9



Discussion. — Les deux courbes obtenues sont analogues ; l'élévation de température ne modifie pas leur allure générale. Elles présentent nettement trois branches. A OB, OB' correspond un dépôt d'oxalate de zirconyle ; BCD, B'C'D' sont relatives à des mélanges ; enfin le long de DE et de D'E' les phases solides sont constituées par de l'oxalate de rubidium.

Ces résultats laissent donc supposer, comme dans les systèmes précédents l'existence d'une combinaison moléculaire en solution ne cristallisant pas par suite de sa décomposition lente probable et de sa réaction avec l'eau. J'ai essayé d'obtenir un produit d'hydrolyse en laissant en contact quelques mélanges correspondant à la branche BCD pendant près d'un an à 19° et plusieurs semaines à 40°. Quelques paillettes brillantes, très fines ont pris naissance dans les deux cas au bout de un mois environ, mais elles n'ont pas grossi et sont restées peu abondantes, il m'a été

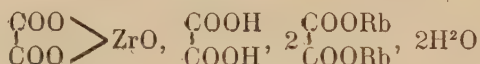
impossible d'en recueillir une quantité suffisante pour faire une analyse.

J'ai en outre essayé de faire cristalliser la combinaison devant se trouver en solution dans les phases liquides en évaporant ces dernières sur de l'acide sulfurique. Il s'est déposé au début de l'oxalate de rubidium et à la fin une masse transparente et cristallisée qui a été essorée facilement et séchée à l'air à 20° jusqu'à poids constant.

L'analyse directe a donné les résultats suivants :

(COO) ²	41,55
Zr	10,87
Rb	40,85
H ² O	6,73

On peut lui attribuer la formule ci-dessous :



C'est donc un produit d'hydrolyse, ayant la même composition, aux molécules d'eau près, que le sel de coesium obtenu précédemment.

On peut l'obtenir également par évaporation des solutions d'oxalate de rubidium saturées à chaud d'oxalate de zircone. Il se dépose à la fin de la cristallisation. Dans ces deux cas l'hydrolyse se fait probablement pendant la concentration.

On obtient par ces procédés de faibles quantités de combinaison ; des phases liquides correspondant à la partie CD des courbes il ne m'a pas été possible d'isoler un sel double cristallisé. Ces solutions renferment très peu d'oxalate de zircone au plus 0,9 % à 19° et 1,6 % à 40° ;

et l'on voit que si la combinaison formée a une solubilité voisine de celle de l'oxalate de rubidium il est impossible de séparer ces deux sels.

En résumé, l'étude de ce système nous montre qu'il se forme vraisemblablement en solution une combinaison moléculaire entre les oxalates de zirconyle et de rubidium et que par évaporation de ces solutions elle s'hydrolyse, et donne naissance à un sel acide. Il est probable que ce sel acide cristalliserait également à la longue dans les mélanges initiaux.

SYSTÈME $(\text{COO})^2\text{ZrO}$ $(\text{COOK})^2$, H^2O

Il a été étudié aux trois températures de 19°, 35° et 52°.
Voici les résultats analytiques obtenus :

TABLEAU VIII

Etude à 19°

N°	Composition des Solutions		Composition des Solides	
	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COOK})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COOK})^2$
1	0,26	1,4	{ $(\text{COO})^2\text{ZrO}$, $4\text{H}^2\text{O}$	
2	0,536	2,15		
3	0,60	2,40		
4	0,72	3,42	55,41	13,09
5	0,52	3,95	50,25	17,68
6	0,28	4,23	49,70	25,05
7	0,12	5,20	47,17	31,01
8	0,07	5,79	44,80	33,67
9	0,043	6,84	40,53	33,65
10	0,023	9,29	35,92	36,76
11	0,012	12,89	{ $(\text{COOK})^2$, H^2O	
12	0,00	24,50		

TABLEAU IX

Etude à 35°					Etude à 52°			
N°	Composition des Solutions		Composition des Solides		Composition des Solutions		Composition des Solides	
	(COO) ² ZrO	(COOK) ²	(COO) ² ZrO	(COOK) ²	(COO) ² ZrO	(COOK) ²	(COO) ² ZrO	(COOK) ²
1	0,322	0,68						
2	0,74	1,63	(COO) ² ZrO, 4H ² O		gels		(COO) ² ZrO, 4H ² O	
3	0,84	1,96		infiltrables				
4	1,15	2,26		1,61	3,36			
5	1,20	2,44	65,40	20,58	1,69	3,88		
6	1,21	2,90	64,91	20,92	1,70	3,95	68,86	12,19
7	1,15	3,00	58,33	29,23	1,73	4,19	67,87	12,53
8	0,85	3,05	55,72	31,28	1,85	4,39	67,75	12,53
9	0,58	3,18	50,50	41,40	1,69	4,66	66,44	13,07
10	0,31	3,47	44,33	46,55	1,58	4,98	48,64	45,55
11	0,30	4,36	42,95	47,71	0,98	5,44	48,12	45,60
12	0,28	5,00	41,31	51,81	0,70	6,55	45,59	46,16
13	0,35	5,22	40,77	52,23	0,63	6,65	42,89	46,40
14	0,32	6,78	40,36	52,62	0,60	7,61	45,15	45,81
15	0,25	7,00	40,15	53,51	0,57	8,39	42,75	47,80
16	0,21	7,43	39,95	54,40	0,25	10,60	41,70	48,40
17	traces	15,50	oxalate de potassium		traces	12,55	41,40	48,90
18	»	20,50		»	13,50	oxalate		
19	»	28,42		»	20,40	de		
				»	34,23	potassium		

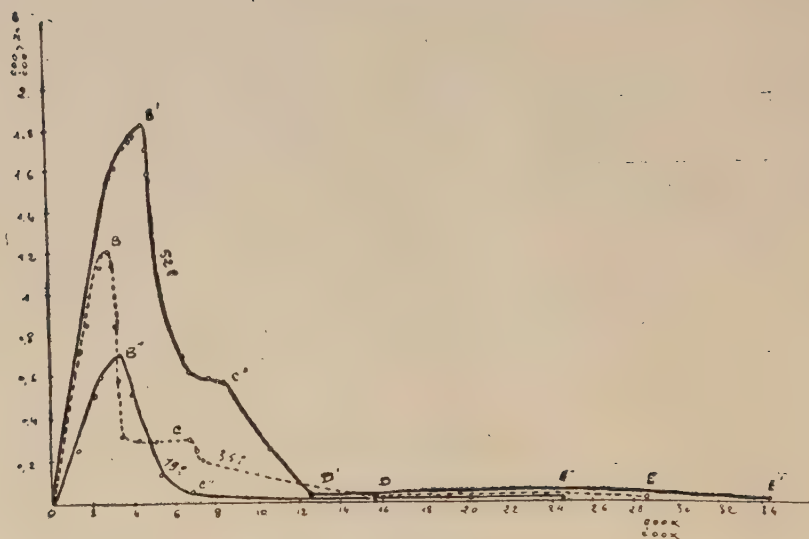


Figure 10



Discussion. — A 19° la solubilité de l'oxalate de zirconyle est très faible mais ses variations pour les concentrations en oxalate de potassium allant de 0 à 5,79 % sont supérieures aux erreurs d'expérience et permettent une représentation graphique exacte ; lorsque la teneur en oxalate de potassium est supérieure à 5,79 % elles sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, aussi la dernière partie de la courbe n'a-t-elle pu être construite avec précision.

La solubilité du sel de zirconyle croît régulièrement avec la température ; les trois isothermes ont la même allure générale. Elles présentent vraisemblablement quatre branches indiquant la formation de deux combinaisons moléculaires en solution ; mais de même que dans les systèmes

précédents les phases solides correspondant aux branches BC et CD des courbes sont constituées par des mélanges ce qui indique un état de faux équilibre que l'on peut supposer être dû, par similitude avec les systèmes étudiés, à une hydrolyse très lente des combinaisons formées.

Plusieurs mélanges correspondant aux branches BCD ont été laissés en contact à 19° pendant près d'un an. Aucune trace de cristallisation n'a été observée.

L'évaporation lente des phases liquides a donné une poudre blanche hétérogène de laquelle il a été impossible de séparer avec netteté une combinaison nouvelle. Les résultats ont été les mêmes en évaporant une solution d'oxalate de potassium saturée à chaud par l'oxalate de zirconyle. Ceci peut s'expliquer par la faible solubilité de l'oxalate de zirconyle dans l'oxalate de potassium.

L'étude de ce système n'a donc donné aucun résultat positif. Elle laisse simplement prévoir la formation de deux combinaisons moléculaires à l'état dissous.

SYSTÈME $(\text{COO})^2\text{ZrO} (\text{COONH}^4)^2, \text{H}^2\text{O}$

Ce système a été étudié aux températures de 19° et de 39°. De nombreux gels se sont formés et ont rendu difficiles et parfois impossibles les prélèvements et les filtrations des phases liquides. Les phases solides constituées par des mélanges d'oxalate de zirconyle à l'état de gel et d'oxalate d'ammonium cristallisé étaient tout à fait hétérogènes, et leur composition centésimale n'a pu être déterminée avec exactitude.

TABLEAU X

Etude à 19°				Etude à 39°			
N°	Composition des Solutions		Solides séparés	N	Composition des Solutions		Solides séparés
	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COONH}^4)^2$			$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COONH}^4)^2$	
1	0,30	1,05	oxalate de zirconyle	1	gels infiltrables		oxalate de zirconyle
2	0,80	3,05		2			
3	1,21	4,43		3			
4	1,23	4,70		4			
5	1,25	5,10	mélanges	5	1,15	2,32	
6	1,34	5,53		6	1,30	3,02	
7	1,55	5,70		7	1,45	3,95	
8	1,74	6,05		8	1,60	4,61	
9	1,30	5,70	oxalate d'ammonium	9	1,70	4,63	
10	1,12	5,45		10	1,76	4,91	
11	0,96	5,39		11	1,80	5,46	
12	0,82	5,25		12	1,90	5,59	
13	0,73	5,18		13	1,97	6,15	
14	0,52	4,72		14	1,70	6,20	
15	0,20	4,50		15	1,63	6,43	mélanges
16	0,00	4,33		16	1,40	6,60	
				17	1,35	6,84	
				18	1,33	6,98	
				19	1,26	6,90	oxalate de NH^4
				20	0,00	6,95	

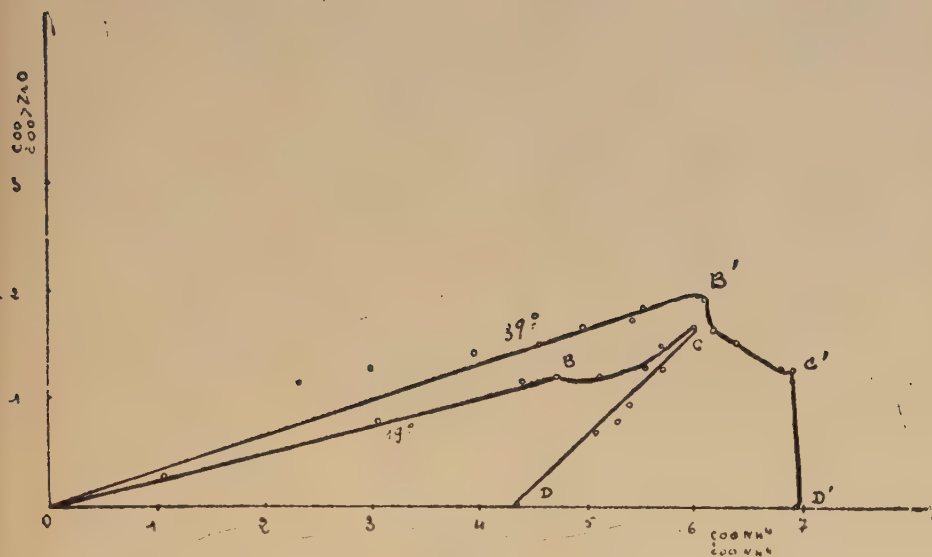


Figure 11



Discussion. — Les deux courbes de solubilité présentent chacune trois branches. Les points représentant les compositions des solutions pauvres en oxalate d'ammonium à 39° ne se placent pas sur OB' (voir fig. 11). Les phases liquides accusent une teneur trop forte en oxalate de zirconyle. Ce dernier se trouve en effet en partie à l'état de solution colloïdale.

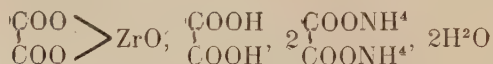
L'examen des courbes nous montre qu'il y a formation d'une combinaison en solution qui ne cristallise pas par suite de sa décomposition probable au fur et à mesure de sa formation.

Comme précédemment, j'ai essayé d'obtenir la cristalli-

sation par contact pendant près d'un an des mélanges correspondant à la branche BC à la température de 19°, mais sans résultats.

Au bout de ce temps la phase solide était encore constituée par le mélange d'oxalates.

Mais par évaporation des phases liquides obtenues soit à 19°, soit à 39°, il s'est déposé à la fin de la cristallisation un sel auquel l'analyse directe a permis d'attribuer la formule suivante :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	61,95	61,84
Zr	16,05	16,02
NH ⁴	12,60	12,65
H ² O	9,40	9,48

Cette combinaison est analogue à celles de rubidium et de césium déjà mentionnées, et identique aux molécules d'eau près, aux zirconi-oxalates d'ammonium obtenus par Rosenheim et Franck, Paykull, Mandl. C'est un sel acide, donc un produit d'hydrolyse. L'hydrolyse a dû se faire pendant la concentration. Il en est ainsi également lorsqu'on évapore une solution d'oxalate d'ammonium saturée d'oxalate de zirconyle.

Remarque. — Il est délicat de recueillir le sel double précédent, même à la température ordinaire. En effet l'oxalate d'ammonium qui se dépose en premier lieu forme de longues aiguilles fines et enchevêtrées qui retiennent la

presque totalité de l'eau mère. Il faut exprimer cette dernière par compression, elle tend alors à retenir des traces d'oxalate d'ammonium qui se mélangent à la combinaison lorsqu'elle se forme à la fin de la cristallisation. A 39° on ne peut pas l'obtenir à l'état pur.

De l'étude de ce système on peut donc conclure qu'une combinaison moléculaire entre les oxalates étudiés doit se former en solution mais qu'elle se trouve en faux équilibre et qu'elle doit s'hydrolyser d'une manière extrêmement lente puisqu'il ne m'a pas été permis de le constater pendant une période d'un an. Le sel double acide se forme par évaporation des solutions.

SYSTÈME $(\text{COO})^2\text{ZrO}$ $(\text{COOLi})^2$, H^2O

Ce système a été étudié seulement à la température 20°, car déjà à cette température les phases solides, sauf celles constituées par de l'oxalate de lithium pur, sont à l'état de gels très volumineux qui retiennent la majeure partie des solutions. La filtration à la trompe est très délicate.

TABLEAU XI

No	Composition des Solutions			Composition des Solides	
	$(\text{COOH})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COOLi})^2$	$(\text{COO})^2\text{ZrO}$	$(\text{COOLi})^2$
1	5,62	10,57	Solutions colloïdales hydrolysées	Oxalates de zirconyle basiques contenant 1,28 atome de Zr au maximum pour 1 mol. d'acide oxalique.	
2	6,71	10,76			
3	7,35	10,31			
4	6,90	8,24			
5	8,15	6,91	5,63	Oxalate de zirconyle	
6	8,23	6,00	6,20		
7	8,72	5,35	7,10		
8	9,09	5,01	7,70	55,60	33,07
9	8,79	4,93	7,37	56,50	32,40
10	8,92	4,93	7,52	46,86	31,26
11	8,31	3,82	7,42	10,44	85,59
12	8,02	3,70	7,15	Oxalate de lithium	
13	7,65	3,41	6,89		
14	6,77	2,05	6,56		
15	6,56	1,82	6,50		
16	6,42	1,56	6,46		
17	5,99	0,81	6,38		
18		0,00	6,06		

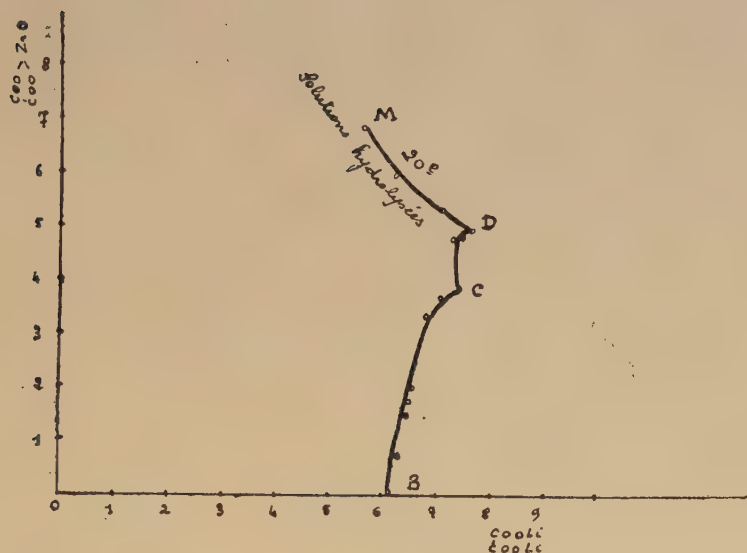


Figure 12



Discussion. — Il faut remarquer en premier lieu que la solubilité de l'oxalate de zirconyle est de l'ordre de grandeur de celle de l'oxalate de lithium contrairement à ce qui se passe avec les autres alcalins.

Les solutions correspondant à la branche DM de la courbe sont toutes colloïdales et pour les faibles teneurs en oxalate de lithium la concentration en oxalate de zirconyle est grande : elle atteint 10,76 %. Elles sont acides, il y a donc hydrolyse. Les solides déposés sont des oxalates de zirconyle de basicité croissant du sel neutre au composé renfermant une molécule d'acide oxalique pour 1.28 atome de zirconium.

La partie DM mise à part, la courbe de solubilité présente deux branches. Le long de BC les phases solides sont constituées par de l'oxalate de lithium. A CD correspond un dépôt d'un mélange des constituants.

D'après la courbe, une combinaison semble donc exister en solution. Comme elle ne cristallise pas c'est que vraisemblablement elle subit une transformation lente comme celles des autres systèmes. Mais même après un an de contact les mélanges correspondant à CD n'ont pas cristallisé à 20°.

Les phases liquides très réduites n'ont pu être étudiées par évaporation. Ainsi que pour les autres systèmes j'ai essayé d'obtenir une combinaison par évaporation à 20° d'une solution d'oxalate de lithium saturée d'oxalate de zirconyle. Il s'est déposé, comme avec l'oxalate de potassium, une poudre blanche hétérogène d'où il a été impossible de séparer un sel cristallisé.

Remarque. — La dissolution de l'oxalate de zirconyle dans celui de lithium est délicate et d'autant plus que la température est plus élevée. Il faut arrêter l'addition du sel de zirconyle au moment où la solution devient opalescente, sinon on obtient une solution colloïdale qui se prend en masse.

En résumé l'étude de ce système, de même que celui du potassium, ne donne aucun résultat positif. Elle nous indique seulement la formation probable d'une combinaison moléculaire en solution. Comme la loi des phases ne s'applique pas aux mélanges devant donner cette combinaison, il est probable qu'elle subit une transformation très lente et qu'elle s'hydrolyse comme celle des autres systèmes.

CONCLUSION

De l'étude de tous les systèmes oxalate de zirconyle oxalates alcalins et eau, il faut retenir que bien qu'annoncées par toutes les courbes de solubilité, les combinaisons moléculaires oxalate de zirconyle oxalates alcalins, n'ont pas cristallisé. Il semble qu'elles ne peuvent exister qu'en solution. Elles s'hydrolysent lentement pour donner des sels acides.

Des sels acides ont été obtenus avec les oxalates de sodium de césium de rubidium et d'ammonium. Seuls les oxalates de potassium et de lithium n'ont rien donné.

Il semble que ces sels acides proviennent de l'hydrolyse de combinaisons moléculaires de même formule générale :



Ceux de rubidium de césium et d'ammonium qui ont la même composition, aux molécules d'eau près, se formeraient par hydrolyse d'une molécule d'oxalate de zirconyle le coefficient n étant égal à 2; celui de sodium ayant une composition différente par hydrolyse d'une molécule d'oxalate de zirconyle le coefficient n étant égal à trois.

Il faut remarquer la grande analogie que présentent le rubidium et le césium. Les courbes de solubilité qu'ils donnent ont la même allure. Les produits d'hydrolyse ayant cristallisé ont la même composition aux molécules d'eau près. Le potassium s'éloigne d'eux puisqu'il ne donne pas

de sel acide. Cependant l'oxalate de potassium de même que les deux autres oxalates alcalins forme peu de gels avec l'oxalate de zirconyle, ce qui le différencie des oxalates de sodium, de lithium et d'ammonium.

L'ammonium se rapproche du césium et du rubidium par sa combinaison acide analogue à celle que donne ces deux alcalins.

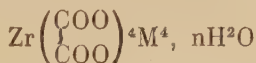
Le sodium se place à part. Ses courbes de solubilité ont quatre branches, il donne de nombreux gels comme l'ammonium mais le produit d'hydrolyse qu'il forme diffère des sels acides obtenus avec les autres alcalins.

Le lithium se place également à part; d'abord par la solubilité de l'oxalate de zirconyle qui est de l'ordre de grandeur de celle de l'oxalate de lithium, ensuite par les nombreuses solutions colloïdales qui se forment dès la température ordinaire et par l'hydrolyse des solutions pauvres en oxalate de lithium. Il se rapproche du potassium par le fait qu'il n'a pas été possible d'isoler de combinaisons moléculaires acides de ces deux métaux.

CHAPITRE IV

PRÉPARATIONS DES COMBINAISONS MOLÉCULAIRES, OXALATE DE ZIRCONYLE OXALATES ALCALINS ACIDE OXALIQUE ET EAU

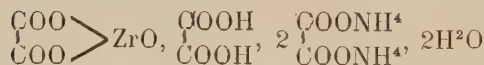
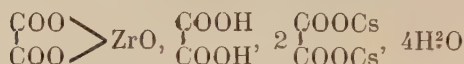
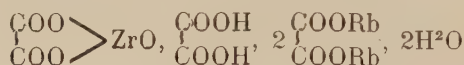
Les combinaisons de rubidium de césium et d'ammonium obtenues par hydrolyse des solutions d'oxalate de zirconyle dans les oxalates alcalins correspondants, ont la même composition, aux molécules d'eau près, que les sels de potassium et d'ammonium préparés par Mandl, Rosenheim et Franck, Venable et Baskerville, Paykull, par évaporation des solutions d'oxalates acides de potassium et d'ammonium saturées de zircone, et considérées par eux comme des zirconi-oxalates de formule générale :



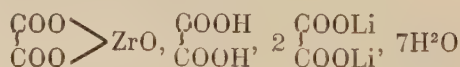
J'ai essayé de les faire par cette méthode ainsi que les sels de sodium et de lithium, qui, par analogie avec les autres systèmes, devraient se former par hydrolyse des solutions représentées par les branches de courbes CD pour le lithium, et CD, C'D' pour le sodium.

Les oxalates alcalins acides $\begin{smallmatrix} \text{COOM} \\ | \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, ont été saturés de zircone hydratée à chaud vers 70°. Il ne faut pas atteindre l'ébullition car à cette température une partie des oxalates se transforme en carbonates. Les solutions ont été évaporées à 20° sur de l'acide sulfurique. Les six combinaisons ont cristallisé. Après essorage et séchage à l'air, elles ont été analysées.

Celles de rubidium, de césium et d'ammonium sont identiques à celles obtenues par hydrolyse. Ce sont :



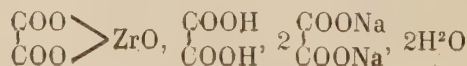
Celle de lithium a pour formule :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	57,12	57,22
Zr	14,95	14,82
Li	4,44	4,51
H ² O	23,49	23,44

Le sel de sodium a pour composition :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	60,12	59,93
Zr	15,57	15,47
Na	15,41	15,61
H ² O	8,90	8,98

Le sel de potassium a pour formule :



Résultats analytiques :

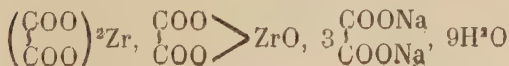
	trouvé	calculé
(COO) ²	51,00	51,09
Zr	13,32	13,23
K	22,53	22,63
H ² O	13,15	13,04

C'est la combinaison de Mandl, Rosenheim et Franck.

Tous ces oxalates doubles sont solubles dans l'eau à froid et sont recristallisables de leurs solutions. On peut les considérer comme des sels acides de zirconyle et non comme des sels de zirconium. Ils se forment, en effet, en milieu aqueux et à partir de l'oxalate de zirconyle. Or, en général, les sels de zirconium donnent en solution des sels de zirconyle ; avec les oxalates l'inverse se produirait, ce qui est peu probable. C'est pourquoi j'ai écrit également le sel de sodium obtenu par hydrolyse :



et non



Les courbes de solubilité obtenues avec l'oxalate de potassium, présentent quatre branches ; il y a donc formation vraisemblable de deux combinaisons en solution qui ne cristallisent pas par suite, avons-nous supposé, d'une transformation très lente. Il est probable qu'au bout d'un temps très long, plusieurs années, des sels doubles acides se déposeraient comme dans les autres systèmes. Or une seule combinaison acide a été isolée. J'ai pensé qu'il devait en exister une autre et j'ai essayé de l'obtenir cristallisée.

Pour cela j'ai saturé à chaud une solution de tétra-oxalate de potassium par de la zircone hydratée et j'ai évaporé à la température de 20° sur de l'acide sulfurique. Tout au début de la concentration il s'est déposé des cristaux très fins. Ils ont été recueillis, soigneusement essorés, et séchés à l'air à 20° jusqu'à poids constant. On peut leur attribuer la formule suivante :

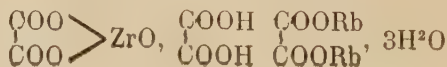


Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	56,28	56,26
Zr	19,53	19,42
K	16,52	16,62
H ² O	7,67	7,69

Ils s'effleurissent très rapidement à l'air ; ils sont assez difficilement solubles à froid.

J'ai essayé par le procédé précédent, d'obtenir des sels analogues avec les autres oxalates alcalins. Avec celui de rubidium il se dépose au début de l'évaporation une masse cristalline à laquelle on peut attribuer, après essorage et séchage à l'air à 20°, la formule ci-dessous :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	44,24	44,13
Zr	15,34	15,24
Rb	28,39	28,57
H ² O	12,03	12,05

Cette combinaison a la même composition, aux molécules d'eau près, que celle de potassium. Comme cette dernière, elle s'effleurit rapidement à l'air et est peu soluble dans l'eau à froid.

Avec l'oxalate de césium il se forme également au commencement de l'évaporation de très petits cristaux ; différents essais ont été faits pour les recueillir mais il n'a pas été possible d'obtenir deux fois le même sel ; on a donc à faire à des mélanges. Leurs compositions se rapprochent de celle d'une combinaison analogue aux deux précédentes. Il est donc probable que le césium donne le même type de sel double que le potassium et le rubidium, mais que sa solubilité est trop rapprochée de celle des autres corps restant en solution pour être séparé à l'état pur.

Ces deux combinaisons n'étaient pas annoncées par les courbes de solubilité. On ne peut, en effet, distinguer avec netteté quatre branches sur ces courbes.

Ce sont des sels doubles acides dérivés de l'oxalate de zirconyle.

Ils semblent provenir de l'oxalate acide :



par neutralisation partielle de l'acide oxalique.

Avec les oxalates de lithium et d'ammonium il se dépose au début de la concentration, dans les deux cas, de l'acide oxalique et ensuite le sel :



Or, les courbes de solubilité des systèmes du lithium et de l'ammonium présentent trois branches seulement; elles indiqueraient donc la formation d'une seule combinaison oxalate de zirconyle oxalate alcalin, susceptible de donner par hydrolyse un produit acide. Il n'est donc pas étonnant qu'une deuxième combinaison n'ait pu être isolée.

Avec l'oxalate de sodium il en est de même. Ce n'est pas non plus étonnant car les courbes de solubilité présentent quatre branches et deux sels acides ont déjà été obtenus.

En résumé, au départ des oxalates acides alcalins et de la zircone hydratée, j'ai obtenu deux combinaisons moléculaires avec le potassium et le rubidium et une seule avec les quatre autres alcalins.

CHAPITRE V

LES HYDRATES DES COMBINAISONS MOLÉCULAIRES DE L'OXALATE DE ZIRCONYLE

Dans ce chapitre la déshydratation de tous les sels doubles obtenus précédemment a été étudiée.

Mode opératoire. — Cette déshydratation a été faite par chauffage à température constante dans un courant d'air sec. Un poids exactement connu p de substance finement pulvérisée, placé dans une nacelle, a été introduit à l'intérieur d'un tube de verre chauffé uniformément par un bain

d'huile réglé au $\frac{1}{10}$ de degré et traversé par un courant lent

d'air sec privé de CO_2 . Ce bain a été porté, de 10° en 10° et à partir de 20° à des températures fixes jusqu'à ce que deux pesées de la substance, faites à quatre heures d'intervalle soient identiques. Pour les hydrates peu robustes, j'ai fait croître la température de 5° en 5° . La composition des nouveaux hydrates obtenus a été déterminée par analyse.

Pour vérifier qu'ils étaient bien des combinaisons définies, leur chaleur de dissolution a été mesurée. On sait que lorsqu'un corps anhydre ou déjà hydraté fixe de l'eau, la nouvelle combinaison est vraisemblablement un hydrate défini si la chaleur moyenne de fixation d'une molécule

d'eau est supérieure à 1 cal. 43 (chaleur de solidification de l'eau).

0 gr. 2 de sel ont été dissous dans 25 cm³ d'eau contenue dans un calorimètre en or. Trois mesures ont été faites pour chaque combinaison. Les élévations de température

mesurées avec un thermomètre au $\frac{1}{50}$ de degré permettant

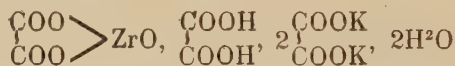
d'apprécier le $\frac{1}{100}$ ont varié de + 0°06 à — 0°20. La disso-

lution, sauf pour les sels de potassium et de sodium a été instantanée. Dans ces deux cas particuliers elle a duré deux minutes.

1°) Etude de



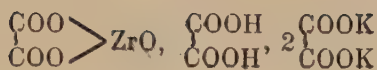
Son poids commence à diminuer à 42°. Après 24 heures de chauffage continu à cette température, il accuse une perte correspondant au départ de deux molécules d'eau. L'hydrate obtenu est :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	53,78	53,88
Zr	14,00	13,96
K	23,96	23,88
H ² O	8,26	8,27

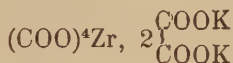
Ce corps chauffé à des températures supérieures perd de l'eau à 62°. Après 6 heures, son poids ne varie plus. Il a donné le sel de zirconyle anhydre :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	57,14	57,03
Zr	14,85	14,77
K	25,15	25,27
H ² O	2,86	2,92

Enfin cette combinaison portée à 82° perd les constituants d'une molécule d'eau et se transforme en sel de zirconium anhydre :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	58,70	58,74
Zr	15,22	15,22
K	26,02	26,03
	99,94	99,99

Dans le tableau suivant se trouvent consignées les chaleurs de dissolution de chacun de ces sels et la chaleur dégagée lorsqu'ils fixent une molécule d'eau pour donner l'hydrate immédiatement plus riche en eau.

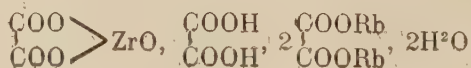
TABLEAU XII

Composés obtenus	Chaleur de dissolution	Chaleur de fixation de une mol. d'eau
20° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{COOK} \end{matrix}, 4\text{H}^2\text{O}$	- 19 cal. 92	$\uparrow$
42° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{COOK} \end{matrix}, 2\text{H}^2\text{O}$	- 14 cal. 38	$\begin{matrix} \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \end{matrix} + 2 \text{ cal. } 77$
62° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{COOK} \end{matrix}$	- 10 cal. 93	$\begin{matrix} \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \end{matrix} + 1 \text{ cal. } 72 \quad + 2 \text{ cal. } 25$
82° $(\text{COO})^4\text{Zr}, 2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	- 8 cal. 24	$\begin{matrix} \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow \end{matrix} + 2 \text{ cal. } 69$

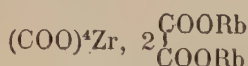
Les chaleurs de fixation de une molécule d'eau sont toutes supérieures à 1 cal. 43. Il semble cependant que l'hydrate à 2H²O ne soit pas un composé défini. En effet, les premières molécules d'eau sont en général retenues avec plus de force que les autres. Le nombre 2,77 supérieur à la chaleur de fixation de une molécule d'eau sur le sel anhydre de zirconyle et sur celui de zirconium est anormal. Si l'hydrate à 2H²O n'existe pas la chaleur de fixation de l'eau sur le sel de zirconyle anhydre est 2 cal. 25 ce qui est normal.

Je n'ai pas obtenu l'hydrate à 3H²O correspondant au zirconioxalate à 4H²O signalé par Mandl.

2°) Etude de



Cet oxalate commence à perdre son eau à 32° et il la perd en totalité en 24 heures environ. Il donne directement le sel de zirconium anhydre :



Résultats analytiques :

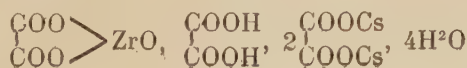
	trouvé	calculé
$(\text{COO})^2$	44,86	44,84
Zr	11,72	11,62
Rb	43,32	43,53
	99,90	99,99

TABLEAU XIII

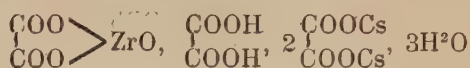
Composés obtenus	Chaleur de dissolution	Chaleur de fixation de une mol. d'eau
20° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COORb} \\ \text{COORb} \end{matrix}, 2\text{H}_2\text{O}$	- 19 cal. 63	↑
32° $(\text{COO})^4\text{Zr}, 2 \begin{matrix} \text{COORb} \\ \text{COORb} \end{matrix}$	- 12 cal. 96	⋈ + 2 cal. 22

La chaleur de fixation de une molécule d'eau étant de 2 cal. 22, l'hydrate à 2H₂O est vraisemblablement un composé défini. Il faut remarquer son peu de robustesse et la facilité avec laquelle il donne le sel de zirconium.

3°) Etude de



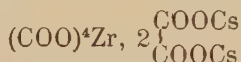
Il est beaucoup plus robuste que le précédent. Il est inaltéré jusqu'à 75°. A cette température il donne l'hydrate à 3H²O.



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	33,74	33,64
Zr	8,64	8,71
Cs	50,66	50,76
H ² O	6,96	6,88

Porté à 85° ce corps perd la totalité de son eau et donne le sel de zirconium anhydre :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	36,05	36,12
Zr	9,32	9,36
Cs	54,60	54,51
	99,97	99,99

TABLEAU XIV

Composés obtenus	Chaleur de dissolution	Chaleur de fixation de une mol. d'eau
20° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOCs} \\ \text{COOCs} \end{matrix}, 4\text{H}^2\text{O}$	- 20 cal. 51	↑
75° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOCs} \\ \text{COOCs} \end{matrix}, 3\text{H}^2\text{O}$	- 14 cal. 40	↑ + 6 cal. 11
85° $(\text{COO})^4\text{Zr}, 2 \begin{matrix} \text{COOCs} \\ \text{COOCs} \end{matrix}$	- 5 cal. 36	↑ + 2 cal. 25 + 3 cal. 03

Le composé à 3H²O ne doit pas être un hydrate défini. En effet, la chaleur de fixation de la dernière molécule d'eau serait plus grande que la chaleur moyenne de fixation des premières molécules, ce qui est anormal. Il faut donc seulement retenir, comme composés définis le sel de zirconium et l'hydrate à 4H²O.

4°) Etude du sel



Il n'accuse aucune perte de poids avant 42°. A cette température il perd de l'eau lentement. Au bout de 48 heures il y a eu départ de deux molécules et formation du composé suivant :

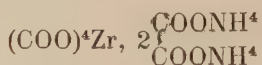


C'est le sel anhydre de zirconyle.

Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	65,93	66,01
Zr	17,07	17,10
NH ⁴	13,60	13,50
H ² O	3,40	3,38

Ce corps est très peu robuste. A 48° déjà il perd en 24 heures les constituants d'une molécule d'eau et donne le sel de zirconium.



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	68,40	68,32
Zr	17,60	17,70
NH ⁴	14,00	13,97
	100,00	99,99

TABLEAU XV

Composés obtenus	Chaleur de dissolution	Chaleur de fixation de une mol. d'eau
20° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COONH}^4 \\ \text{COONH}^4 \end{matrix}, 2\text{H}^2\text{O}$	- 15 cal. 85	↑
42° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COONH}^4 \\ \text{COONH}^4 \end{matrix}$	- 13 cal. 21	↑ + 1 cal. 32
48° $(\text{COO})^4\text{Zr}, 2 \begin{matrix} \text{COONH}^4 \\ \text{COONH}^4 \end{matrix}$	- 8 cal. 51	↑ + 4 cal. 70

Le sel de zirconyle anhydre semble bien un composé défini.

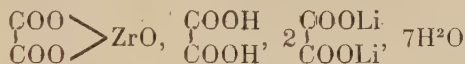
La chaleur moyenne de fixation de une molécule d'eau sur lui est de 1 cal. 32, inférieure à la chaleur de solidification de l'eau de 0. cal. 11. L'erreur maxima de lecture du

thermomètre est de $\frac{1}{200}$ de degré ce qui correspond, pour

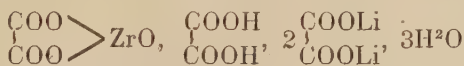
les chaleurs de dissolution, à une erreur maxima approchée de 0. cal. 08. En admettant que les deux erreurs commises sur le sel de zirconyle anhydre et sur l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ s'ajoutent, la chaleur moyenne de fixation 1 cal. 32 peut être 1 cal. 40. On ne peut tout de même pas affirmer que l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ soit une combinaison définie. Il a pourtant été analysé après séchage à l'air jusqu'à poids constant à 20° .

Je n'ai pas obtenu les zirconi-oxalates à 4 et $6\text{H}^2\text{O}$ signalés par Rosenheim et Franck, Paykull et Mandl. Ils peuvent exister à des températures inférieures à 20° , mais je me suis bornée à l'étude des hydrates existant au-dessus de 20° .

5°) Etude de



Il commence à perdre de l'eau à 45° . En 24 heures il en élimine quatre molécules. Le nouveau composé obtenu est :



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
$(\text{COO})^2$	64,72	64,84
Zr	16,86	16,79
Li	5,10	5,11
H^2O	13,32	13,25

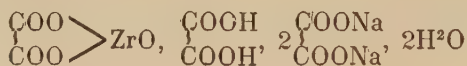
Il ne donne pas d'autre produit de deshydratation. Il perd du CO^2 avant d'éliminer la totalité de son eau.

TABLEAU XVI

Composés obtenus	Chaleur de dissolution	Chaleur de fixation de une mol. d'eau
20° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOLi} \\ \text{COOLi} \end{matrix}, 7\text{H}^2\text{O}$	- 5 cal. 92	↑
45° $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{ZrO}, \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}, 2 \begin{matrix} \text{COOLi} \\ \text{COOLi} \end{matrix}, 3\text{H}^2\text{O}$	+ 4 cal. 48	⬆ + 2 cal. 60

Les deux hydrates semblent être définis. Celui à $3\text{H}^2\text{O}$ est le seul qui ait une chaleur de dissolution positive.

6°) *Etude de*



Ce corps est très robuste, il est inaltérable jusqu'à 100° . A 103° son poids diminue très lentement et de façon continue. L'analyse montre que la perte est due au départ de CO^2 . Il y a donc décomposition.

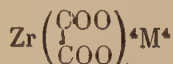
La chaleur de dissolution de l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ est de — 3 cal. 24.

Remarques. — Les combinaisons du potassium du rubidium, du césium et de l'ammonium ont donné les sels de zirconium anhydres correspondants. Sous l'action de la chaleur les sels acides de zirconyle se transforment donc en sels de zirconium tétravalents. Le départ de la dernière molécule d'eau dans les hydrates du potassium et de l'ammonium se fait facilement; il suffit, en effet, d'élever la température d'une dizaine de degrés dans les deux cas,

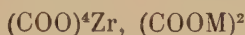
Je les écris sous forme de combinaisons moléculaires :



et non sous forme de zirconi-oxalates :



à cause de l'analogie qu'ils présentent avec les combinaisons du type :



qui vont être étudiées maintenant.

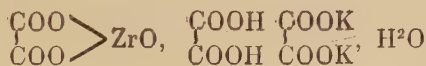
Par ces hydrates on remarque que le potassium, le rubidium et le césium forment un groupe très homogène. L'ammonium se rapproche d'eux, le lithium et le sodium s'en éloignent.

La déshydratation des sels de potassium et de rubidium de formule générale :

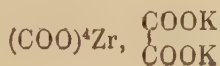


a été également étudiée. Comme ils sont difficilement solubles à froid les mesures thermochimiques n'ont pas été effectuées.

7°) Etude de



Il perd la totalité de son eau à 85° et il donne le sel de zirconium anhydre :



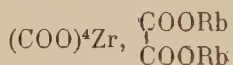
Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	60,86	60,94
Zr	21,10	21,05
K	17,95	18,00
	99,91	99,99

8°) Le sel de rubidium :



donné également par déshydratation la combinaison du zirconium tétravalent.



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	50,15	50,19
Zr	17,26	17,34
Rb	32,50	32,45
	99,91	99,98

Quant à la combinaison du sodium :



elle a été obtenue en trop petite quantité pour avoir pu être étudiée.

9°) *L'oxalate acide de zirconyle* commence à se déshydrater à 42° mais très lentement. Au bout de 8 jours il donne la combinaison à 1,25 H²O.



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COOH) ²	68,02	67,88
ZrO ²	30,81	30,97
H ² O	1,17	1,14

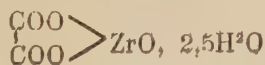
Je n'ai pas obtenu d'autres hydrates. A des températures supérieures il perd avec de l'eau, du CO².

TABLEAU XVII

Hydrates obtenus	Chaleur de dissolution	Chaleur de fixation de une mol. d'eau
20° $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{ZrO}, 2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}, 7\text{H}^2\text{O}$	- 9 cal. 66	↑
42° $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{ZrO}, 2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}, 1,25\text{H}^2\text{O}$	+ 6 cal. 57	+ 2 cal. 82

L'hydrate à 7H²O est donc bien un composé défini.

10°) *L'oxalate neutre* à 4H²O commence à perdre de l'eau à 60° et il donne l'hydrate à 2,5H²O.



Résultats analytiques :

	trouvé	calculé
(COO) ²	36,73	36,66
ZrO	44,55	44,66
H ² O	18,72	18,67

enfin ce corps se déshydrate par élévation de température et à 90° donne :



Résultats analytiques :

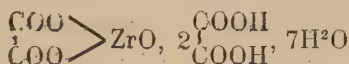
	trouvé	calculé
(COO) ²	41,20	41,27
ZrO	50,35	50,28
H ² O	8,45	8,44

C'est le sel mentionné par Venable et Baskerville.

Je n'ai pas obtenu l'hydrate à 20H²O signalé par Paykull.
Il ne peut exister qu'à des températures inférieures à 19°.

CONCLUSIONS

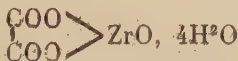
1°) J'ai étudié à 19° le système $(\text{COOH})_2$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, H_2O et j'ai tracé son diagramme d'équilibre. Cela m'a permis de constater la formation d'une combinaison correspondant à la formule suivante :



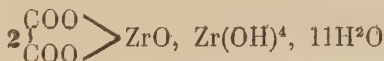
Elle avait déjà été signalée par différents auteurs.

Il est impossible de saturer complètement l'acide oxalique par la zircone, et d'obtenir par cette méthode l'oxalate neutre.

2°) J'ai étudié à 19° la double décomposition entre l'acide oxalique et le nitrate de zirconyle. L'étude comparée des compositions des solutions et des précipités m'a permis d'affirmer l'existence à cette température de l'oxalate neutre :



déjà signalée et de l'oxalate basique :



Seul un sel basique $(\text{COO})_4\text{Zr}$, $2\text{Zr}(\text{OH})_4$ + aq. avait été mentionné.

Il ne se forme pas d'oxalate de basicité plus grande dans ces conditions.

Les oxalates neutre et basique donnent des solutions colloïdales et des gels volumineux difficiles à manipuler.

3°) J'ai tracé les courbes de solubilité des systèmes oxalate de zirconyle oxalates alcalins et eau entre 19° et 52°.

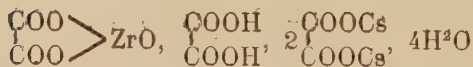
L'oxalate de zirconyle est faiblement soluble dans les oxalates alcalins sauf dans celui de lithium où il l'est davantage. Il donne de nombreux gels principalement lorsqu'on élève la température ; cette propriété m'a empêché d'étudier les systèmes à des températures supérieures à 52°.

Toutes les courbes de solubilité indiquent la formation probable de combinaisons moléculaires en solution, lesquelles, dans aucun cas n'ont été retrouvées dans les phases solides ; elles subissent des transformations lentes ainsi qu'il a pu être constaté avec les oxalates de sodium et de césium. Au moment de leur étude les systèmes se trouvaient donc en faux équilibre à évolution extrêmement lente.

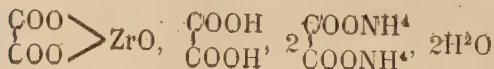
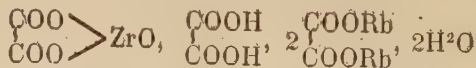
Dans les systèmes du sodium et du césium les solutions s'hydrolysent à la longue et donnent à 19° les sels acides suivants :



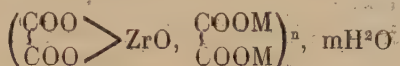
et



Par évaporation elles donnent avec les oxalates de rubidium et d'ammonium :

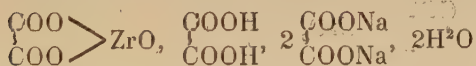
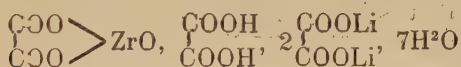


Avec les systèmes du potassium et du lithium aucun sel n'a été obtenu dans les mêmes conditions. Toutes ces combinaisons semblent provenir de l'hydrolyse plus ou moins avancée d'une combinaison moléculaire de formule :

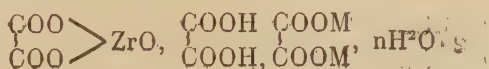


se formant en solution :

4°). Les sels de rubidium de césium et d'ammonium étant analogues aux molécules d'eau près, aux zirconi-oxalates de potassium et d'ammonium obtenus par différents auteurs par évaporation des solutions d'oxalates acides alcalins saturées de zircone, j'ai essayé de les refaire, par cette méthode. J'ai obtenu exactement les mêmes sels. J'ai préparé toujours par cette méthode et à 19° :



La courbe de solubilité du système du potassium laissant supposer la formation d'une deuxième combinaison moléculaire susceptible de donner par hydrolyse un autre type de sel double acide, j'ai recherché et obtenu cet autre sel en évaporant la solution de tétra-oxalate de potassium saturée de zircone à 19°. J'ai obtenu le même, aux molécules d'eau près, avec le rubidium. Ils ont pour formule générale :



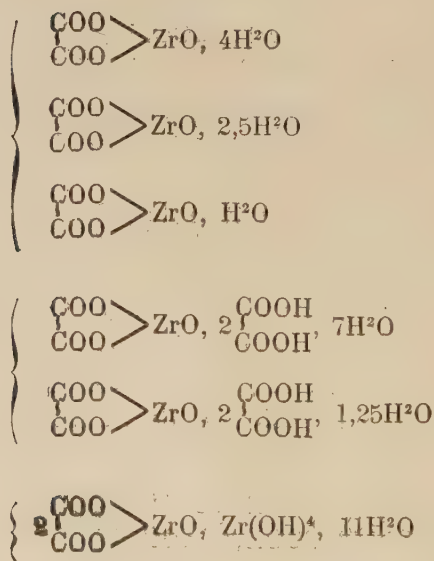
n'égale 1 dans le sel de potassium et 3 dans celui de rubidium. La combinaison du césium n'a pu être isolée à l'état pur. Le sodium, le lithium et l'ammonium ne donnent pas ce type de combinaison.

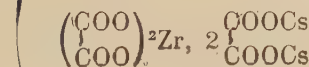
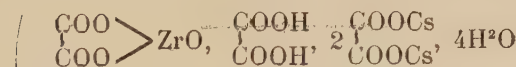
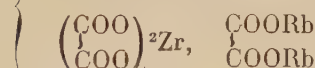
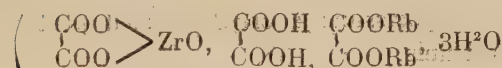
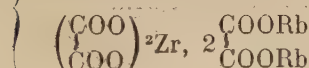
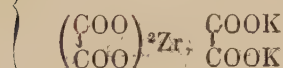
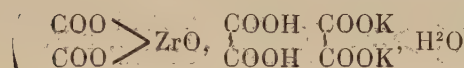
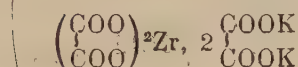
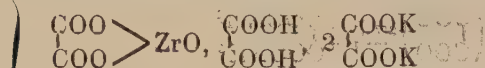
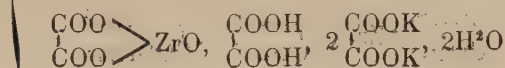
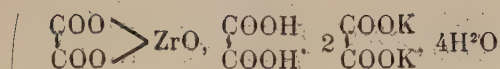
J'ai ensuite étudié la déshydratation de tous les sels et mesuré la chaleur de dissolution de ceux solubles facilement à froid.

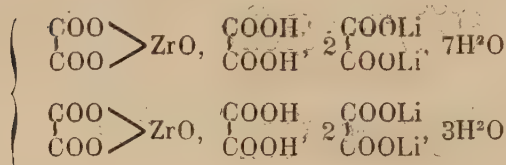
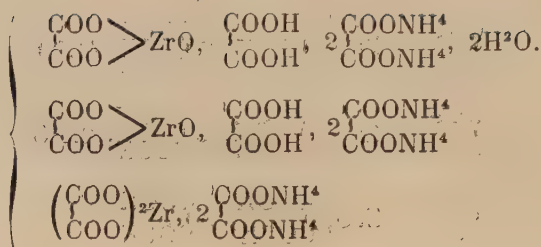
Tous les composés qui ont été obtenus se trouvent dans le tableau 18.

Les sels d'ammonium et de césium ainsi que les deux combinaisons du potassium et du rubidium ont donné les composés correspondants de zirconium anhydre. Sous l'action de la chaleur il y a donc transformation des sels acides de zirconyle en sels de zirconium tétravalents.

TABLEAU XVIII







Le sel de Zirconyle et de cœsium à 3H²O et celui de Zirconyle et de potassium à 2H²O ne sont peut être pas des hydrates définis.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) PAYKULL. Bulletin Soc. Ch. 20, p. 65, 1873.
- (2) ROSENHEIM et FRANK Bericht. 40, p. 803, 1907.
- (3) VENABLE et BASKERVILLE. An. Chem. Soc. 19, p. 12, 1897.
- (4) LOWESTEIN Z. Anorg. Chem. 42, p. 87, 1904.
- (5) PFEIFFER Z. Anorg. Chem. 105, p. 29, 1914.
- (6) MANDL. Z. Anorg. Chem. 37, p. 52, 1903.
- (7) SZILARD. J. Chimie physique 5, pp. 488-636, 1907.
- (8) M. Ed. CHAUVENET et J. BOULANGER. 1°) Sur les combinaisons du bromure de zirconyle avec les bromures alcalins : C. R. Académie des Sciences, 17 juillet 1933 ; 2°) Sur les combinaisons de l'iodure de zirconyle avec les iodures alcalins C. R., 6 août 1934.

VU ET APPROUVÉ :

Caen, le 28 Mai 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
BLANC.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Caen,

R. DELTHEIL.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectres d'absorption ultra-violet des solutions

VU ET APPROUVÉ :

Caen, le 28 Mai 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
BLANC.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Caen,

R. DELTHEIL.

